Zur Valenz-Tautomerie einiger Kohlenstoff-Stickstoff-Radikale.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Otto Ungemach
aus Marburg (Lahn)

Marburg 1932

Buchdruckerei Joh. Hamel, Marburg.

Als Dissertation angenommen am 26. Januar 1932.
Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. G. Wittig.
Tag der mündlichen Prüfung: 11. Februar 1932.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meines Vaters.

Meiner Mutter!

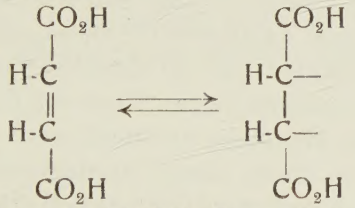
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554407_0083

Theoretischer Teil.

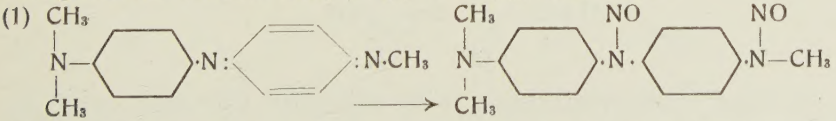
A.) Allgemeiner Teil.

Die Möglichkeit einer Valenz-Tautomerie ist schon von *Engler* und *Weißberg*[1]) im Zusammenhang mit der Additionsfähigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe erörtert worden. In einem gewissen Gegensatz zu *Thieles* Theorie von den „Partialvalenzen" der doppelt gebundenen Atome[2]) versuchten *Engler* und *Weißberg* die Fähigkeit der Olefine, andere Moleküle anzulagern, damit zu erklären, daß die eine Bindung der Doppelbindung bereits vor der Addition in zwei freie Valenzen aufgelöst



ist, wodurch ein solches Molekül die Eigenschaft eines Biradikals annimmt. Sie drücken das mit den Worten aus: „Die ungesättigte Natur eines Körpers ist nur ein Dissoziationszustand desselben, und ein ungesättigter Körper ein System, welches ungesättigte aktive Teile mit freien Valenzen enthält, deren Konzentration den äußeren Bedingungen entspricht und mit diesen wechselt, und sonach auch Null werden kann".

Viele Jahre später hat *Wieland*[3]) am N,N'-Trimethylindamin (1) und N.N'-Diphenylchinon-diimin (2) die Möglichkeit einer Valenz-Tautomerie erörtert. Er interpretierte die Fähigkeit der beiden Körper (1) und (2), Stickoxyd

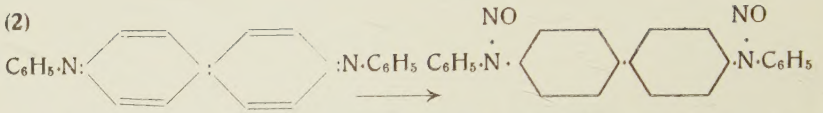


[1]) Engler und Weißberg, „Kritische Studien über Vorgänge der Autoxydation" (1904), S. 49— 52, 72.

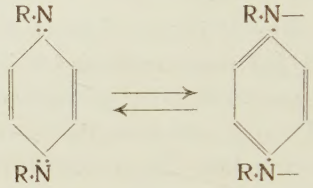
[2]) A. 306, 87 (1899).

[3]) B. 53, 1318 (1920); B. 55, 1804 (1922).

(2)



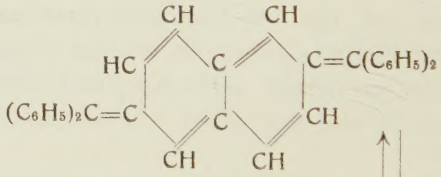
zu addieren, dahingehend, daß sie in Tautomerie zu den valenzisomeren Diradikalen



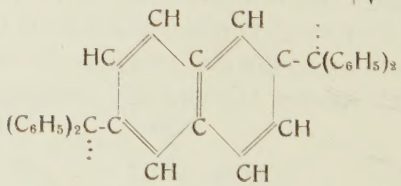
stehen, die als Stickstoffradikale in normaler Weise mit dem Stickoxyd eine Dinitrosoverbindung bilden.

Unter anderem haben *Wittig* und *Wiemer*[1]) die Möglichkeit einer solchen Valenz-Tautomerie an ungesättigten Kohlenstoffverbindungen geprüft und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß eine Kohlenstoff-Doppelbindung im Sinne von *Engler* und *Weißberg* die Eigenschaft eines Biradikals annimmt, wenn sie mit Kohlenstoff-Doppelbindungen zu einem langen konjugierten System vereinigt ist. Während das 2.6-Bis-(diphenyl-methenyl)-naphtalin (3a) wegen seiner relativen

(3a)

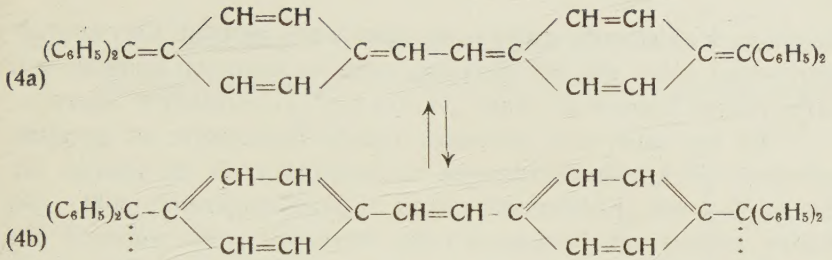


(3b)



Sauerstoff-Unempfindlichkeit mehr chinoiden Charakter zeigt, hat das p,p'-Bis-(diphenyl-methenyl)-stilben (4a) ganz die Eigenschaften eines

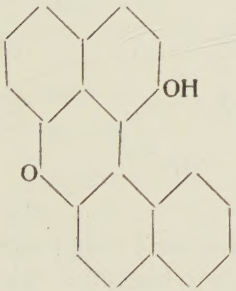
[1]) A. 483, 144 (1930).



Kohlenstoff-Radikals, da es von Sauerstoff sofort unter Bildung des Peroxyds entfärbt wird.

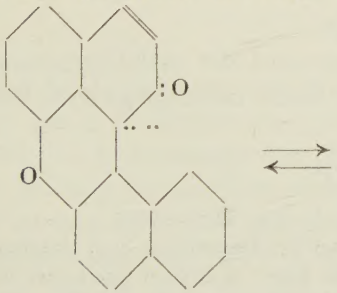
In diesem Zusammenhang erschien es interessant, solche Mono-Radikale zu untersuchen, die infolge Valenzverschiebung sowohl als Kohlenstoff- als auch als Stickstoffradikale formuliert werden können.

Auf diese Möglichkeit einer Valenz-Tautomerie ist bereits *Pummerer*[1]) gestoßen. Er stellte fest, daß das organische Radikal, das durch Einwirkung dehydrierender Mittel auf Oxy-binaphtylen-oxyd (5)

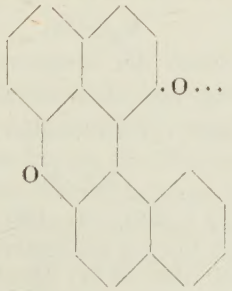


(5)

entsteht, als „α-Keto-methyl" (6) die Reaktionen auf drei-



(6)



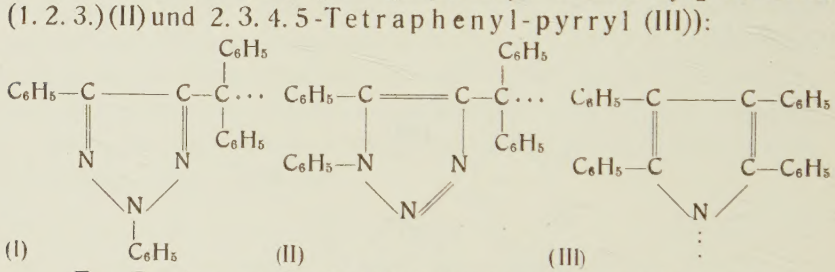
(7)

[1]) Z. ang. Ch., 26, 549 (1913); B. 47, 1472 u. 2957 (1914); B. 52, 1406 (1919).

wertigen Kohlenstoff, gleichzeitig aber auch gewisse Oxydationswirkungen zeigt, die auf die Existenz eines isomeren Radikals mit einwertigem Sauerstoff, eines „Aroxyls“ (7) schließen lassen.

Es lag nahe, eine derartige Valenz-Tautomerie an geeignet gebauten Stickstoffverbindungen nachzuprüfen, da es sowohl für Stickstoff- wie Kohlenstoffradikale Spezialreagenzien gibt. So bilden erstere mit Stickoxyd[1]) die Nitrosoderivate, während ein Kohlenstoff-Radikal von diesem Reagenz nicht angegriffen wird; umgekehrt sind die Stickstoff-Radikale gegen Sauerstoff unempfindlich, während Kohlenstoff-Radikale sich leicht, wie erstmals *Gomberg*[2]) am Triphenyl-methyl nachgewiesen hat, mit Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyds umsetzen.

Zum Nachweis valenztautomerer Stickstoff-Kohlenstoff-Systeme gelangten drei Verbindungen zur Untersuchung. Es handelt sich um das 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-methenyl]-triazol (1.2.3.) (I), 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-methenyl]-triazol (1.2.3.) (II) und 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrryl (III)):



Zur Gewinnung des Radikals[3]) stehen prinzipiell zwei Wege offen, die in allen drei Fällen begangen wurden. Das ältere Verfahren ist das der Enthalogenierung am Zentralkohlenstoffatom:

(IV) $R_3C{\cdot}Hal. \xrightarrow{-Hal.} R_3C—$

Nach der anderen Methode wird der metallorganischen Verbindung das Alkalimetall durch einen elektronegativen Bestandteil entzogen („Entmetallierung“):

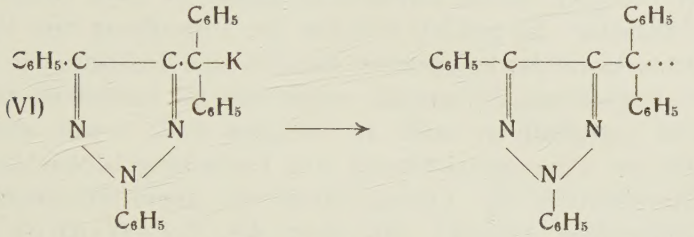
(V) $R_3C{\cdot}Me \xrightarrow{-Me} R_3C—$

[1]) A. 381, 211 (1911). [2]) B. 33, 3150 (1900).

[3]) Vorweg sei bemerkt, daß bei der Darstellung und Handhabung der Radikale stets in der üblichen Weise unter Stickstoff gearbeitet wurde, um den Zutritt von Sauerstoff und Feuchtigkeit auszuschließen. Ferner sei darauf hingewiesen, daß in diesem allgemeinen Teil nur der letzte Schritt, der zur eigentlichen Darstellung des Radikals führt, kurz skizziert werden soll.

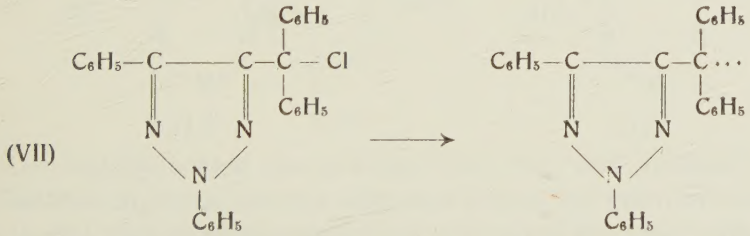
I. 2.4.-Diphenyl-5-[diphenyl-methenyl]-triazol (1. 2. 3).

Zur Darstellung des Triazolradikals nach dem Reaktionsschema:



ließ man auf den Methyläther des 2.4.-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazols (1.2.3) Alkalimetall einwirken, um zunächst das 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-kalium-methyl]-triazol (1.2.3) zu gewinnen. Dabei stellte sich heraus, daß neben der Aetherspaltung eine weitere Metalleinwirkung auf das Triazolderivat erfolgt, und daß der zu Gemischen führende Reaktionsverlauf in hohem Maße von der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängt. Wegen der daraus erwachsenden Komplikationen wurde dieser Weg zur Radikalgewinnung nicht weiter verfolgt.

Dagegen führte die andere Methode der Enthalogenierung des Chlorides (IV) zum Ziel:



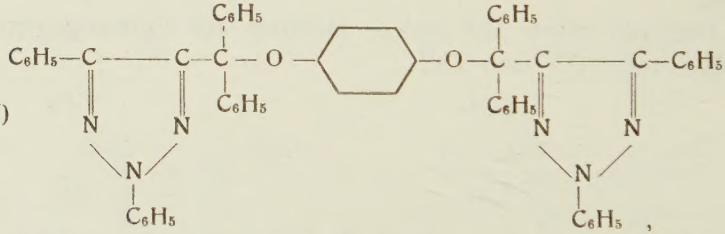
Bei der Einwirkung von Naturkupfer C auf die benzolische Lösung des 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-chlor-methyl]-triazols (1.2.3) entsteht eine orangerote Farbe, die offensichtlich von der Bildung des Radikals herrührt. Der nächstliegende Schritt, um die Anwesenheit des Radikals sicherzustellen, war der Versuch, dieses in kristallisierter Form zu isolieren. Bei Zugabe von Petroläther fiel jedoch eine flockige, farbige Substanz aus, die sich Kristallisationsversuchen widersetzte.

Um nachzuweisen, daß tatsächlich das gewünschte Triazol-

radikal entstanden ist, wurde eine Methode von *Wittig*[1]) herangezogen, die es in vielen Fällen gestattet, komplizierte Radikale, deren Analysen nichts Näheres aussagen, in ihrer Konstitution sicherzustellen. Es handelt sich um die Einwirkung von Phenyljodidchlorid auf das halogenfreie Radikal, eine Reaktion, die, sofern keine tiefgreifende Zersetzung eingetreten ist, notwendig zu dem Chlorid zurückführen muß. In unserem Falle wurde zwar bei Zugabe des Phenyljodidchlorids eine Entfärbung beobachtet, aber die Aufarbeitung der Lösung führte zu einem uneinheitlichen, halogenhaltigen Produkt, aus dem das 2. 4. - Diphenyl - 5 - [diphenyl - chlor methyl] - triazol (1. 2. 3) nicht isoliert werden konnte.

Daß aber in dem Reaktionsgemisch das gewünschte Radikal vorliegt, konnte auf Grund des Verhaltens der Radikallösung gegen Chinon bewiesen werden. Bei Zugabe dieses Reagenzes tritt beim Aufkochen ebenfalls Entfärbung ein, ein Zeichen dafür, daß die vorliegende Verbindung die Eigenschaften eines Kohlenstoff-Radikals besitzt. Die Aufarbeitung dieses Reaktionsgemisches führte zu dem wohldefinierten Hydrochinonäther:

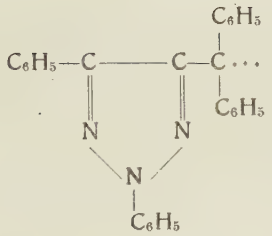
(VIII)



der kristallisiert, von 210 - 212° schmilzt und dessen Analyse der Zusammensetzung des Hydrochinonäthers entspricht. Eine Bestätigung dafür, daß tatsächlich dieser Hydrochinonäther vorliegt, konnte obendrein noch dadurch erbracht werden, daß die Einwirkung zwischen dem 2. 4 - Diphenyl - 5 - [diphenyl - chlor - methyl] - triazol (1. 2. 3) und dem Dinatriumsalz des Hydrochinons ebenfalls zu dem Hydrochinonäther führte, der sich mit dem auf obigem Wege dargestellten als identisch erwies. Damit ist sichergestellt, daß in der Lösung das 2. 4 - Diphenyl - 5 - [diphenyl - methenyl] - triazol (1. 2. 3) vorliegt:

[1]) A. 483, 144 (1930).

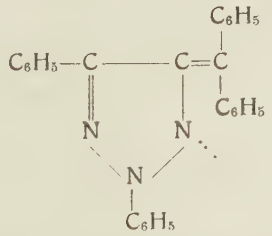
(Ia)



Danach war zu erwarten, daß dieses Radikal sauerstoffempfindlich ist, was auch in der Tat der Fall ist. Beim Einleiten von trockenem Sauerstoff oder schon beim Stehenlassen an der Luft tritt sofortige Entfärbung ein, ohne daß die Farbe zurückkommt, ein Hinweis, daß das Radikal in der Lösung praktisch vollkommen dissoziiert ist. Damit dürfte das Vorliegen einer Kohlenstoff-Radikal-Komponente sichergestellt sein.

Zur Klärung der Frage der Valenztautomerie interessierte nun das Verhalten der Verbindung gegen Stickoxyd, dem Spezialreagenz auf freie Stickstoff-Valenzen. Es läßt sich nämlich das Radikal auch so formulieren:

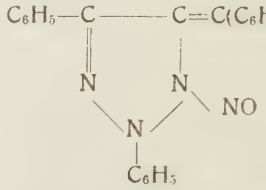
(Ib)



Die Möglichkeit einer Valenz-Tautomerie zwischen (Ia) und (Ib) ist also gegeben, wobei allerdings von vornherein anzunehmen war, daß diese Komponente (Ib) in geringem Prozentzsatz vorliegt, weil die Triazol-Derivate analoger Konstitution als sehr stabil bekannt sind und in ihrer Reaktionsträgheit den Benzolderivaten entsprechen. Es war daher eine Verschiebung der Valenzen unter Bildung der Form (Ib) mit ihrer semicyclischen Doppelbindung und dem zweiwertigen Stickstoffatom kaum zu erwarten, sondern umgekehrt war anzunehmen, daß ein solches System unter Valenzverschiebung in das andere (Ia) übergeht. Entsprechend den Erwartungen bleibt die orangerote Farbe beim Einleiten von Stickoxyd in die Radikallösung bestehen. Bei einer Temperatur von 60°

jedoch verschwindet die Farbe sehr rasch. Eine Reaktion, die nur so verstanden werden kann, daß bei höherer Temperatur die instabile, valenztautomere Komponente mit der freien Valenz am Stickstoffatom gebildet wird, die mit Stickoxyd unter Bildung des entsprechenden Nitrosamins

(IX)



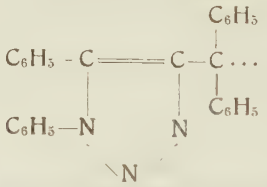
zusammentritt [1]).

Wir kamen also zum Schluß, daß dieses Radikal in der Lage ist, zwei valenztautomere Formen zu bilden, von denen allerdings das Stickstoffradikal erst bei höherer Temperatur reaktiv in Erscheinung tritt.

II. 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-methenyl]-triazol (1. 2. 3).

Um die am 2.4.-Diphenyl-triazol-Radikal erörterte Möglichkeit einer Valenz-Tautomerie sicher zu stellen, wurde ferner ein Triazolderivat dargestellt, das auf Grund seiner Konstitution eine derartige Isomerie nicht zuläßt.

(II)



Bei diesem 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-methenyl]-triazol (1. 2. 3) ist es unmöglich, die Valenzen im Molekül so zu verschieben, daß ein Stickstoff-Radikal auftritt.

Leider gelang es nicht, das Radikal zu fassen, da bei der Spaltung des Methyläthers des 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazols (1. 2. 3) mit einer Kalium-Natrium-Legierung tiefer greifende Einwirkungen vor sich gingen. Aber auch die Darstellung des 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-chlor-methyl]-triazols (1. 2. 3) scheiterte, wie im speziellen Teil noch näher ausgeführt wird.

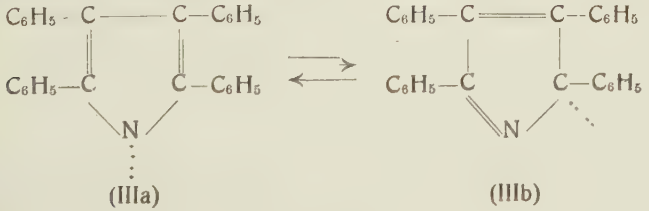
Eine weitere Methode zur Radikalgewinnung kam zur Anwendung, da es gelang, das Perchlorat des 3.4-Diphenyl-

[1]) Allerdings konnte das Nitrosamin nicht in kristallisierter Form isoliert werden.

5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazols (1. 2. 3) darzustellen. Während *Ziegler*[1]) mit Hilfe von Phenylmagnesiumbromid den Perchloratrest eliminieren konnte, versagte diese Methode bei der Uebertragung auf das Triazolperchlorat, da das Grignardreagenz ohne nennenswerte Einwirkung blieb. Erst bei Anwendung des energischer reagierenden Phenyllithiums gelang es, den Perchloratrest herauszunehmen, wobei eine tiefrot gefärbte Lösung entstand, in der sich allmählich ein Niederschlag abschied. Die Aufarbeitung der Lösungen führte zu Substanzen, die zwar halogenfrei waren, aber — der Analyse nach zu urteilen — wechselnde Zusammensetzung besaßen. Daß nicht das gewünschte Triazolradikal (II) entstanden ist, sondern daß das Phenyllithium tiefergreifend eingewirkt hat, folgt auch daraus, daß die dunkelrot gefärbte Lösung gegen Sauerstoff unempfindlich ist, ein Verhalten, das mit der Struktur (II) nicht in Einklang zu bringen ist. Daher wurde von einer Einwirkung von Stickoxyd auf die Lösung abgesehen.

III. 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrryl.

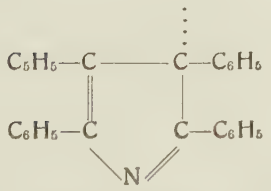
Als dritter Körper kam das 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrryl zur Untersuchung, das mit seinen fließenden Doppelbindungen in den beiden Formen:



(IIIa) (IIIb)

bezw.

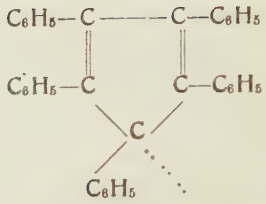
(IIIc)



auftreten sollte. Dieses Radikal mit seinem Pyrrolring wäre das heterocyclische Analogon des von *Ziegler*[2]) dargestellten Pentaphenyl-cyclopentadienyls:

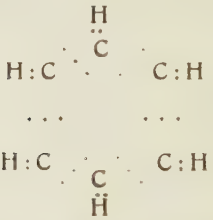
[1]) A. 434, 34 (1923). [2]) A. 445, 266 (1925).

(X)

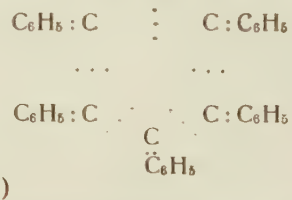


Die Darstellung des Tetraphenyl-pyrryls bot fernerhin im Zusammenhang mit gewissen Vorstellungen, die *Löwenbein*[1]) in neuerer Zeit entwickelt hat, einiges Interesse. Hiernach wird die Assoziationsträgheit und Stabilität des Pentaphenyl-cyclopentadienyls auf eine symmetrische Verteilung der Valenzelektronen der Ringglieder zurückgeführt. Bei einer Verschiebung der Doppelbindung und Wanderung des freien Valenzelektrons (Radikalvalenz) zum nächsten Kohlenstoffatom könnten alle fünf Ringatome nacheinander zu Radikalzentren werden. Dieses Weitergeben der Valenzelektronen, bei dem kein Kohlenstoffatom vor dem anderen bevorzugt ist, kann statisch in einem Molekülgebilde so zum Ausdruck gebracht werden, daß sich sämtliche Elektronen — ähnlich wie im Benzol — symmetrisch verteilen:

(XI)

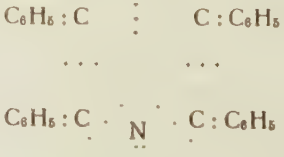


(XII)



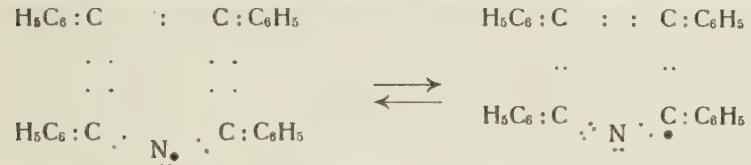
Eine gleiche symmetrische Elektronenverteilung im Fünfring kann man auch im Molekül des Tetraphenyl-pyrryls konstruieren; eine solche Annahme hat zur logischen Konsequenz, daß dieses Tetraphenyl-pyrryl eine Zwischenstellung zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoffradikal einnimmt. Ob es sich dabei um eine einzige Molekülart dieser Art:

(IIId)



[1]) A. 487, 97 (1931).

oder um ein Zwischenstadium handelt, das bei der Ausbildung zweier valenztautomerer Formen durchlaufen wird, läßt sich mit

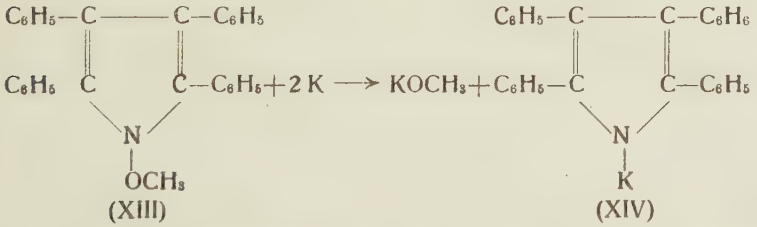


(IIIa) (IIIb)

chemischen Mitteln nicht entscheiden.

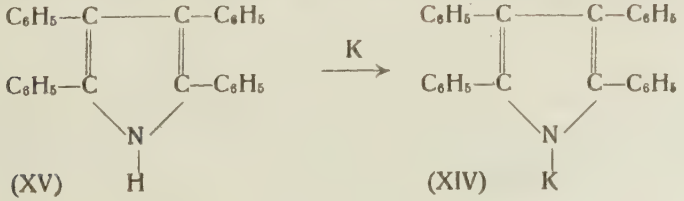
Aber die experimentelle Entscheidung, ob das 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrryl als Kohlenstoff- oder Stickstoffradikal oder im Sinne der Valenz-Tautomerie in beiden Formen auftritt, lag im Bereich der Möglichkeit.

Wieder versuchte man, auf den beiden genannten Wegen das Pyrrol-Radikal zu fassen. Von einer Darstellung über das 1-Chlor-2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrrol mußte abgesehen werden, da sich das Chlorid selbst nicht gewinnen ließ. Dagegen führte der zweite Weg, die Spaltung des Methyläthers des 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-1-oxy-pyrrols mit Kalium-Natrium-Legierung zum Ziel:



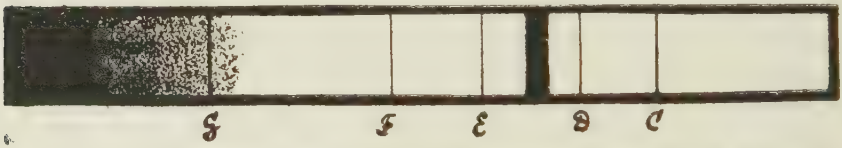
(XIII) (XIV)

Daß die Aetherspaltung in Benzol in der gewünschten Richtung verläuft, wurde dadurch erwiesen, daß man bei der Alkoholyse der Kaliumverbindung das Tetraphenyl-pyrrol zurückgewann. Einfacher erhielt man das Kaliumsalz durch direkte Einwirkung von Kalium-Natrium auf Tetraphenyl-pyrrol:



(XV) (XIV)

Allerdings gelang der nächste, der *Ziegler*'schen Methode entsprechende Schritt, die Herausnahme des Kaliums durch Tetramethyl-äthylen-bromid nicht; dieses Reagenz blieb ohne Einwirkung. Als geeignetes Reagenz, in dem die Wirkung des Halogens stärker zum Ausdruck kommt, fand man das Phenyljodidchlorid. Bei der Umsetzung des Kaliumpyrrols in benzolischer Lösung mit der berechneten Menge Phenyljodidchlorid bildet sich eine tiefrot gefärbte Lösung, die im Spektrum einen für die Radikalnatur charakteristischen, gut begrenzten Absorptionsstreifen zwischen der D- und E-Linie zeigt. In konzentrierter Lösung wurde noch eine breite Auslöschung ohne scharfe Begrenzung im violetten Teil des Spektrums beobachtet. Beide, aus dem Methyläther und Tetraphenyl-pyrrol, nach dem gleichen Verfahren hergestellten Lösungen, zeigten das gleiche Absorptionsspektrum:



Die Isolierung des 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrryls in kristallisiertem Zustand gelang in diesem Falle nicht.

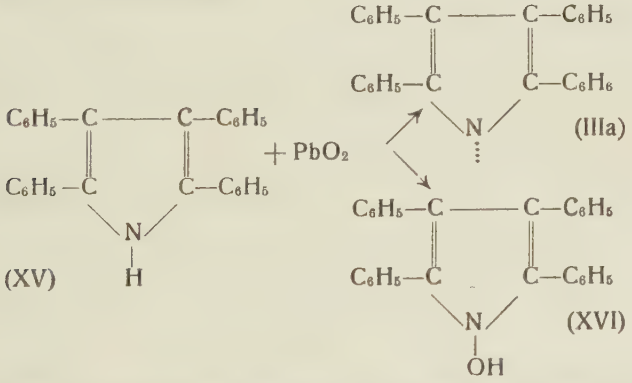
Zur gleichen Radikal-Lösung, deren Absorptions-Spektrum ebenfalls mit dem oben skizzierten identisch ist, führt die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf das Tetraphenyl-pyrrol. Dabei wurde zunächst festgestellt, daß Bariumperoxyd, Braunstein und Quecksilberoxyd ohne Einwirkung bleiben; letzteres erzeugt lediglich nach längerem Erhitzen auf 80° eine blaßrote Farbe. Wenn man dagegen trockenes Silberoxyd[1]) auf Tetraphenyl-pyrrol einwirken läßt, bekommt man eine rot gefärbte Lösung, die aber nicht weiter untersucht wurde, da allmählich in der Kälte, schneller beim Erhitzen ein Silberspiegel zur Abscheidung gelangte, wobei der Farbton heller wurde.

Erfolgreicher war die Einwirkung von Bleisuperoxyd, das bereits schon *Wieland* zur Darstellung von Stickstoff-Radikalen verwandte. Beim Schütteln von Tetraphenyl-pyrrol in Benzol oder Chloroform mit Bleisuperoxyd entstand nach kurzer

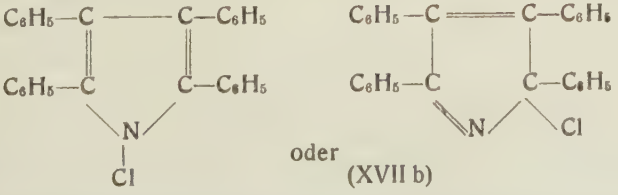
[1]) B. 41, 2518 (1908).

Zeit eine dunkelrot gefärbte Lösung, deren Absorptionsspektrum dem obigen entsprach. Die Aufarbeitung dieser roten Lösung zeigte allerdings, daß je nach der angewandten Menge von Bleisuperoxyd dem Tetraphenyl-pyrryl zu großem Prozentsatz Fremdsubstanzen beigemengt waren. Die Oxydation mit zwei Mol Bleisuperoxyd führte zu einem Reaktionsgemisch, aus dem sich das Tetraphenyl-pyrrol isolieren ließ. Wählte man einen großen Ueberschuß von Bleisuperoxyd, dann erhielt man neben dem Radikal das 1-Oxy-tetraphenyl-pyrrol.

Die Oxydation verläuft also nicht einheitlich, sondern nach zwei Richtungen derart, daß teils eine Dehydrierung zum Radikal, teils aber eine Zuführung von Sauerstoff unter Bildung des Oxytetraphenyl-pyrrols erfolgt:



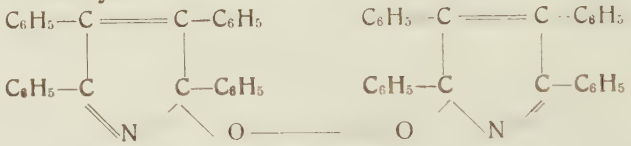
Da bei der Aufarbeitung der Lösungen eine Isolierung des kristallisierten Tetraphenyl-pyrryls in keinem Falle gelang, suchte man den Gehalt an Radikal durch Titration mit einer eingestellten Phenyljodidchlorid-Lösung zu bestimmen, unter der Voraussetzung allerdings, daß ein Chloratom unter Bildung des Chlorids aufgenommen wird:



Die nach den verschiedenen Versuchsbedingungen dargestellten Lösungen hatten einen wechselnden Radikalgehalt, der zwischen

70—90 % des theoretisch zu erwartenden lag. Das bei der Aufarbeitung der entfärbten Lösung erhaltene Reaktionsgemisch behandelte man mit heißem Wasser, um das entstandene Chlorid zu hydrolysieren. Die Reinigung des halogenfreien Produktes führte zum 1-Oxy-tetraphenyl-pyrrol, dessen Nachweis nichts Sicheres besagt, da bereits bei der Oxydation des Tetraphenyl-pyrrols — wie oben dargelegt — das 1-Oxy-tetraphenyl-pyrrol in merklichen Mengen entsteht[1]). Um nun die Frage der Valenz-Tautomerie am Beispiel des Tetraphenyl-pyrryls zu studieren, wurde das Radikal mit den oben angewandten Reagenzien Sauerstoff einerseits und Stickoxyd andererseits behandelt, wobei wohl mit einiger Sicherheit angenommen werden durfte, daß die Begleitstoffe — Tetraphenyl-pyrrol und 1-Oxy-tetraphenyl-pyrrol — nicht stören.

Bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff konnte man feststellen, daß die Verbindung nicht das Verhalten eines normalen Kohlenstoffradikals zeigt. Es trat nämlich erst nach mehrstündiger Berührung mit Luft oder nach mehrstündigem Einleiten von Sauerstoff eine allmähliche Entfärbung der Lösung ein. Ein kristallisiertes Umsetzungsprodukt, das zu erwartende Peroxyd



(XVIII)

wurde nicht erhalten.

Bei der Einwirkung von Stickoxyd auf die Radikallösung entfärbte sich diese nach wenigen Sekunden. Wenn auch das zu erwartende 1-Nitroso-2.3.4.5-tetraphenyl-pyrrol nicht in kristallisierter Form zu fassen war, so beweist diese rasche Entfärbung doch soviel, daß das Tetraphenyl-pyrryl die Eigenschaften eines Stickstoffradikals besitzt. Aber die, wenn auch geringe Empfindlichkeit gegen Sauerstoff zeigte fernerhin, daß das 2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrryl — ähnlich wie das oben beschriebene 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-methenyl]-triazol (1. 2. 3)

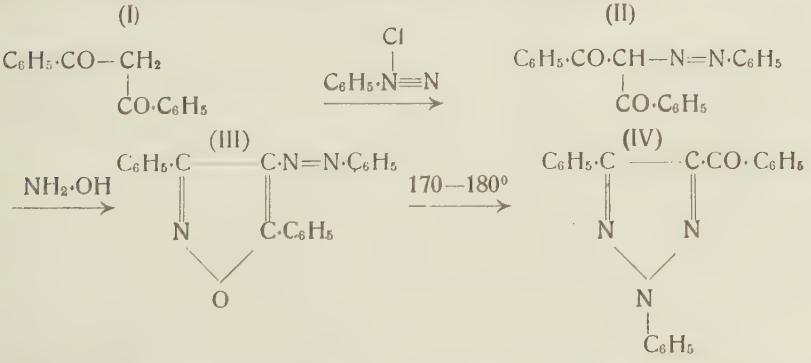
[1]) Für diese Titration standen wegen Substanzmangels nur die durch Oxydation des Tetraphenyl-pyrrols mit Bleisuperoxyd gewonnenen Radikallösungen zur Verfügung.

— nicht einseitig als Kohlenstoffradikal oder als Stickstoffradikal auftritt, sondern die Reaktion beider Körperklassen eingeht, wobei allerdings die Merkmale der einen Radikalart vor denen der anderen dominieren. Dabei sei nochmals betont, daß mit diesem Nachweis des „amphoteren" Charakters auf chemischem Wege ungelöst bleibt, ob ein Gleichgewicht zweier valenztautomerer Molekelarten vorliegt, oder ob eine einzige Molekelart, die erst im Augenblick der Reaktion ihre Valenzelektronen umgruppiert, jene Tautomeren vortäuscht[1] [2]).

B. Spezieller Teil.

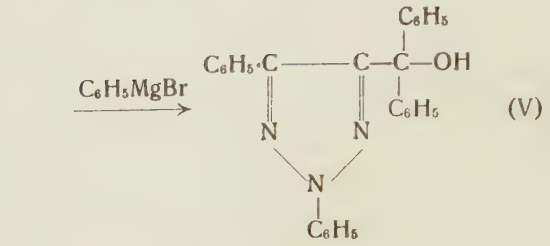
Es wären noch die Reaktionswege im einzelnen zu besprechen, die zur Darstellung der Kohlenstoff-Stickstoffradikale führten. Hierbei wurde eine Reihe von Reaktionen beobachtet, die zwar von dem eigentlichen Ziel der Radikalgewinnung fortführten, aber immerhin bemerkenswert sind.

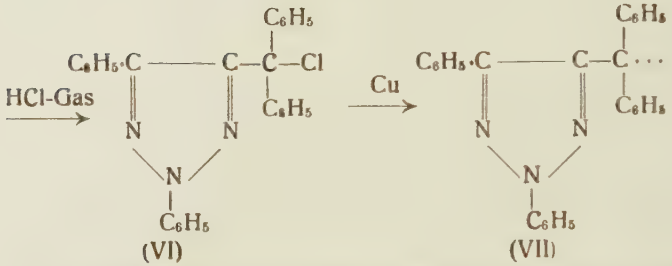
I. Zur Darstellung des 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-chlor-methyl]-triazols (1. 2. 3), dessen Enthalogenierung zu dem oben beschriebenen 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-methenyl]-triazol (1. 2. 3) führte, wurde der folgende, durch Formeln gekennzeichnete Reaktionsweg beschritten:



[1]) Vergl. Wittig und Wiemer, A. 483, 151 (1930).

[2]) Die Möglichkeit der Kristallisation der entstandenen Peroxyde und Nitrosoderivate dürfte wohl dann gegeben sein, wenn bei der Darstellung bedeutend größere Ansätze in fraktionierter Kristallisation aufgearbeitet werden, eine Voraussetzung, der wegen Zeit- und Materialmangels nicht nachgekommen werden konnte.



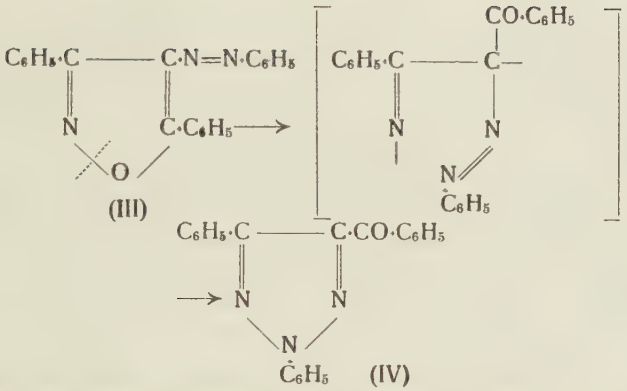


Die Vorschrift zur Darstellung des Benzolazo-dibenzoylmethans (II) von *Claisen* und *Beyer*[1]), nach der stark verschmierte Produkte entstanden, wurde dahingehend abgeändert, daß man statt wässriger Diazoniumchloridlösung eine alkoholische aus Anilinchlorhydrat, einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure und Amylnitrit wählte.

Um aus dem Benzolazo-dibenzoylmethan in Anlehnung an die Vorschrift von *Bülow*[2]) das 3.5-Diphenyl-4-benzolazo-isoxazol (III) zu gewinnen, ließ man Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung auf das Benzolazo-dibenzoylmethan (II) einwirken, wobei das gewünschte Isoxazol in guter Ausbeute entstand.

Wie *Wittig, Bangert* und *Kleiner*[3]) nachwiesen, werden derartige Benzolazo-isoxazole beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zu Benzoyl-triazolen isomerisiert. Bei dieser Isomerisierung öffnet sich der Isoxazolring zwischen dem Stickstoff- und Sauerstoffatom, und durch Drehung des 4-Kohlenstoffatoms um 180° um die C-C-Achse des 3- und 4-Kohlenstoffatoms gelangt die Azogruppe in Nachbarschaft des „einsamen" Stickstoffatoms, sodaß der Triazol-Ringschluß jetzt erfolgen kann:

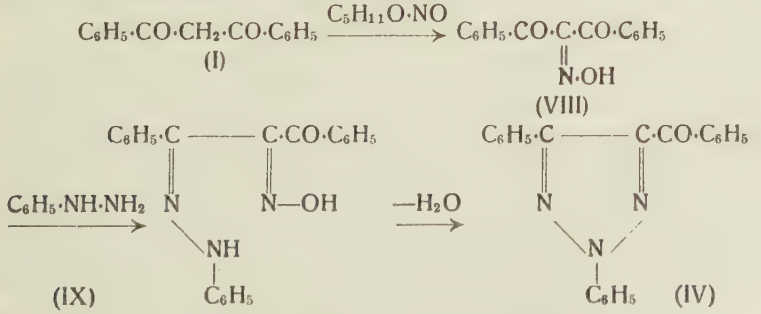
[1]) B. 21, 1703 (1888).
[2]) B. 44, 238 (1911); vergl. B. 61, 1140 (1928).
[3]) B. 61, 1140 (1928).



(III) (IV)

Die an dem 3-Methyl-4-benzolazo-5-phenyl-isoxazol[1]) nachgewiesene Isomerisation konnte auch an dem 3.5-Diphenyl-4-benzolazo-isoxazol (III) beobachtet werden. Ebenso wie bei jenem Isoxazol tritt die Umlagerung bei diesem nicht direkt bei Auflösung des Kristallgitter-Verbandes ein, sondern ca. 50° über dem Schmelzpunkt des Isoxazols; erst bei 180° sind die Moleküle genügend aktiviert, daß sie sich unter Energieabgabe zu dem neuen Ringsystem des Triazols (IV) stabilisieren. Die Energieabgabe gibt sich in einem plötzlichen Emporschnellen der Temperatur in der Schmelze zu erkennen[2]).

Wenn auch der Beweis dafür, daß bei dieser Umlagerung das Benzoyl-triazol entstanden ist, schon in der angeführten Arbeit[3]) durch Darstellung eines Vergleichspräparates erbracht war, sollte er an diesem Derivat wiederholt werden, zumal die Ausbeute nach dem obigen Verfahren zu wünschen übrig ließ. Die Darstellung sollte auf folgendem Wege durchgeführt werden:

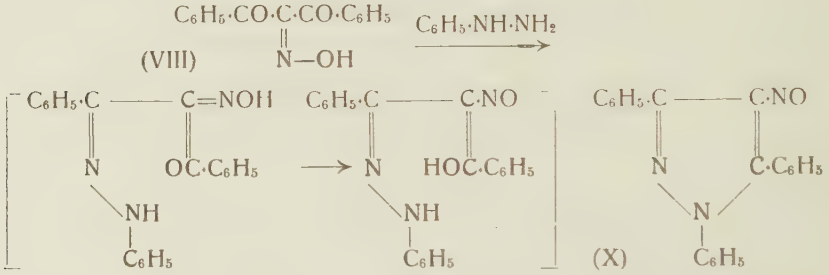


(I) (VIII) (IX) (IV)

[1]) B. 61, 1140 (1928). [2]) siehe Tabelle auf S. 32.
[3]) B. 61, 1140 (1928).

Die zur Darstellung des Isonitroso-dibenzoyl-methans (VIII) von *v. Pechmann*[1]) vorliegende Vorschrift führte trotz Einhaltung der Versuchsbedingungen zu keinem Resultat. Wenn man dagegen das Lösungsmittel (Chloroform) durch Eisessig ersetzte, erhielt man die gewünschte Verbindung.

Der nächstliegende Weg wäre die Wasserabspaltung aus dem Phenylhydrazon (IX) gewesen; aber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Isonitroso-dibenzoyl-methan (VIII) führte trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen zu dem bereits bekannten, von *Knorr* und *Laubmann*[2]) auf anderem Wege dargestellten 1.3.5-Triphenyl-4-nitroso-pyrazol:



Man kehrte daher zu der Originalvorschrift von *v. Pechmann*[3]) zurück und ließ Methyl-phenylhydrazin auf das Isonitroso-dibenzoylmethan einwirken, das sich in einer Lösung von Eisessig und Alkohol in das zugehörige Methyl-phenyl-hydrazon verwandelte. Der letzte Schritt, die Bildung des Triazols durch Abspaltung von Methylalkohol mit Essigsäureanhydrid, ließ sich nicht verwirklichen, da bei Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen[4]) das Ausgangsprodukt zurückerhalten wurde. Auch verschiedentliche Abänderung der Arbeitsweise, wie im experimentellen Teil beschrieben ist, führte entweder zum Ausgangsprodukt oder zu verharzten Substanzen.

Das nach dem auf S. 19 angegebenen Verfahren dargestellte Benzoyltriazol (IV) wurde mit Phenylmagnesiumbromid in das

[1]) B. 23, 3378 (1890); siehe experim. Teil.
[2]) B. 21, 1208 (1888).
[3]) A. 262, 265 (1891).
[4]) A. 262, 265 (1891); B. 61, 1140 (1928).

2. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazol (1. 2. 3) (V) verwandelt, aus dem sich in der üblichen Weise bei Einwirkung von trockenem Salzsäuregas das Chlorid (VI) gewinnen ließ.

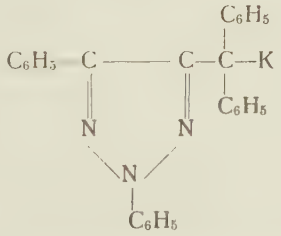
Aus diesem 2. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-chlor-methyl]-triazol (VI) konnte man durch Eliminierung des Chloratoms mit Hilfe von Kupfer in der oben beschriebenen Weise das Radikal (VII) gewinnen.

Die zweite Radikal-Darstellungsweise über das 2. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-kalium-methyl]-triazol, das bei der Metallspaltung des Carbinoläthers entstehen sollte, stieß auf erhebliche Schwierigkeiten.

Zwar ließ sich der Methyläther des Carbinols (V) durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Carbinol in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure darstellen, aber die Einwirkung von Kalium-Natrium-Legierung auf diesen Aether in benzolischer Lösung war eine ungenügende und führte zum fast unveränderten Ausgangsprodukt zurück.

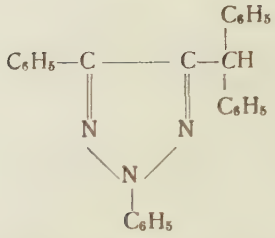
In einer Lösung von Dioxan erfolgt zwar die Spaltung unter Bildung des 2. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-methyl-kalium]-triazols:

(XI)



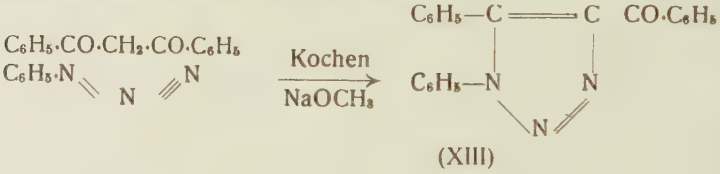
Aber darüber hinaus reagiert das Kaliumderivat mit dem Alkalimetall weiter und liefert bei der Alkoholyse uneinheitliche Produkte. Erst bei der Anwendung eines Gemisches von Dioxan und Aether gelang es, die Spaltung des Carbinoläthers in die gewünschte Richtung zu lenken. Bei der Alkoholyse der entstandenen Kaliumverbindung gewann man nämlich das 2. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-methyl]-triazol:

(XII)

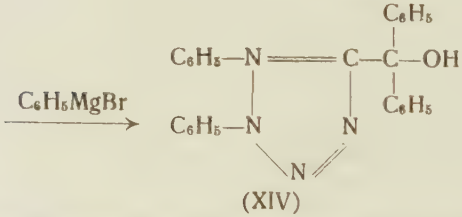


das sich mit dem durch Reduktion des Carbinols mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhaltenen Methan-Derivat als identisch erwies. Da die zu Grunde liegende Kaliumverbindung stark verunreinigt war, sah man von einer Weiterverarbeitung zur Gewinnung des Triazol-Radikals ab.

II. Für die Synthese des isomeren Triazol-Radikals, des 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-methenyl]-triazols, war als Ausgangsreaktion die von *Dimroth* [1]) durchgeführte Darstellung des 3.4-Diphenyl-5-benzoyl-triazols (1.2.3) aus Dibenzoylmethan und Phenylazid [2]) gegeben:



(XIII)



(XIV)

Die Ueberführung dieses Ketons (XIII) in das 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazol (XIV) ließ sich mit Hilfe von Phenylmagnesium-bromid glatt bewerkstelligen, wogegen die Darstellung des zugehörigen Chlorides nicht gelang.

Die übliche Darstellungsmethode, Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf eine Lösung des Carbinols, der zur Bindung des Wassers einige Tropfen Acetylchlorid zugesetzt wurden, führte

[1]) B. 39, 3927 (1906).

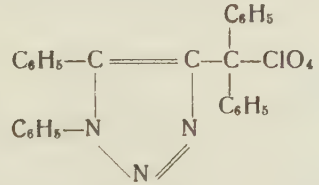
[2]) B. 35, 1032, Anm. (1902).

zwar zu einer halogenhaltigen Substanz, die aber beim Umkristallisieren aus trockenen Lösungsmitteln unter Feuchtigkeitsausschluß das Carbinol znrücklieferte. Da in der Hitze die Abspaltung von Salzsäure nachzuweisen war, konnte es sich hier nur um ein Anlagerungsprodukt von Salzsäure an das Carbinol handeln. Wenn man dieses Chlorhydrat des Carbinols mit Anilin in Reaktion brachte, entstand daher nicht etwa das Anilinoderivat des Carbinols, sondern Carbinol und Anilinchlorhydrat. Außerdem entwickelte das Additionsprodukt mit Methylmagnesiumjodid Methan, eine Reaktion, die das normale Chlorid ausschließt.

Der Versuch, die Hydroxylgruppe im Carbinol (XIV) durch Kochen mit Thionylchlorid gegen Chlor auszutauschen, führte ebenfalls zu einem Anlagerungsprodukt, das bei weiterer Reinigung das Carbinol zurücklieferte. Auch die Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid führte zu keinem greifbaren Ergebnis, da man kein einheitliches Produkt, sondern ein Reaktionsgemisch bekam, aus dem das möglicherweise entstandene Chlorid nicht herausgearbeitet werden konnte.

Dagegen gelang die Darstellung des Perchlorates:

(XV)

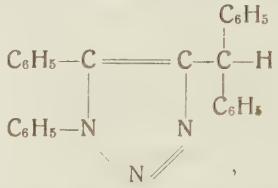


durch Einwirkung von 70 %iger Ueberchlorsäure auf eine Lösung von Carbinol (XIV) in Essigsäureanhydrid. Gegen die Möglichkeit, daß es sich um ein Anlagerungsprodukt von Ueberchlorsäure an das Carbinol handelt, sprechen die Analysenresultate und fernerhin der negative Ausfall der Zerewitinoff'schen Probe. Versuche, das Perchlorat mit Natriumjodid in acetonischer Lösung in das Jodid zu verwandeln, scheiterten an seiner Beständigkeit, die zusammen mit der überraschenden Farblosigkeit [1]) des Perchlorates den homöopolaren Bindungszustand des Ueberchlorsäurerestes andeutet.

[1]) Die Triarylcarbonium-perchlorate sind bekanntlich mehr oder weniger intensiv farbig. (Halochromie!).

Ein weiterer Weg zur Darstellung des Haloides war die Halogenierung des Methanderivates:

(XVI)



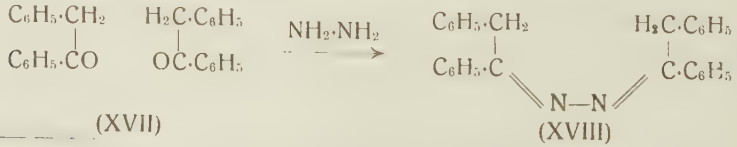
das sich durch Reduktion des Carbinols mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor glatt erhalten ließ. Jedoch erwies sich dieser Körper sowohl gegen Phenyljodidchlorid wie gegen Brom unempfindlich.

Da also sämtliche Bemühungen, zu den Carboniumhaloiden zu gelangen, scheiterten, wählte man das Perchloratals Ausgangsprodukt zur Darstellung des Radikals.

Ueber die Abspaltung des Perchloratrestes mit Phenylmagnesiumbromid und Phenyllithium ist bereits im allgemeinen Teil S. 13 berichtet worden.

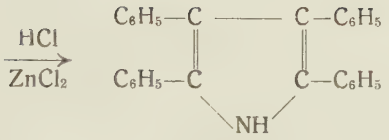
Das zweite Verfahren zur Darstellung des Radikals, die Metallspaltung des Carbinolmethyläthers, führte zwar glatt zum Methyläther, der durch Einwirkung von Methylalkohol auf eine benzolische Lösung des Carbinols (XIV) in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure erhalten wird. Aber die nachfolgende Behandlung mit einer Kalium-Natrium-Legierung verlief ähnlich der oben beschriebenen des isomeren Triazol-Derivates. Je nach der Wahl des Lösungsmittels erhielt man entweder das Ausgangsprodukt zurück, oder aber es traten tiefer greifende Umwandlungen ein, die nicht einer normal verlaufenden Aetherspaltung entsprachen.

III. Zur Darstellung des dritten Radikals, des 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrryls, wurde das als Ausgangsprodukt dienende 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrrol nach folgendem Reaktionsschema [1]) gewonnen:



(XVII) (XVIII)

[1]) Robinson, Journ. Amer. Soc. 113, 639 (1918).



(XIX)

Durch Reduktion des Benzoins[1]) gelangt man zum Desoxybenzoin (XVII), aus dem sich durch Umsatz mit Hydrazin das Phenyl-benzyl-ketazin[2]) (XVIII) gewinnen läßt. Dieses geht bei Behandlung mit Salzsäuregas in der Hitze unter Ammoniakabspaltung und Ringschluß in das Tetraphenyl-pyrrol (XIX) über.

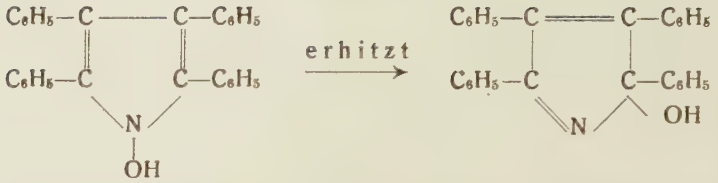
Die Oxydation des Tetraphenyl-pyrrols (XIX) mit Bleitetraazetat führte in der Kälte zu dem 1-Oxy-2. 3. 4. 5-tetraphenyl-pyrrol vom Schmelzpunkt 166°, in der Hitze zu einer höher schmelzenden (215°) Verbindung, die wie das Ausgangsprodukt aus Methylmagnesiumjodid Methan entwickelt (Zerewitinoff-Probe auf Hydroxyl) und dieselbe Summenformel besitzt. Erhitzt man das 1-Oyy-2. 3. 4. 5-tetraphenyl-pyrrol über den Schmelzpunkt, so tritt eine Umlagerung zu dem höher schmelzenden Derivat ein, die sich dadurch zu erkennen gibt, daß die Schmelze bei ca. 170° wieder zu einer farblosen Masse erstarrt, die bei 206—212° endgültig schmilzt.

Die Möglichkeit, daß eine Polymorphie vorliegt, kann damit ausgeschlossen werden, daß sich die Umwandlung immer in der einen Richtung vom niedriger zum höher schmelzenden Kristall vollzog, und daß es nicht gelang, das höher schmelzende Produkt — etwa durch Impfwirkung — in das niedriger schmelzende zurückzuverwandeln. Außerdem zeigen auch die Lösungen der beiden Oxy-Verbindungen, wie weiter unten festgestellt wird, ganz verschiedenartiges Verhalten.

Offenbar handelt es sich um eine Strukturisomerie, die so zu erklären ist, daß die Hydroxylgruppe im Molekül des tiefer schmelzenden Oxy-tetraphenyl-pyrrols am Stickstoffatom sitzt, und beim Erhitzen an das benachbarte Kohlenstoffatom unter Bildung eines Carbinols wandert:

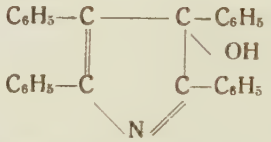
---

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. 52, 4133.
[2]) Journ. pr. Ch., 52, 137 (1895).



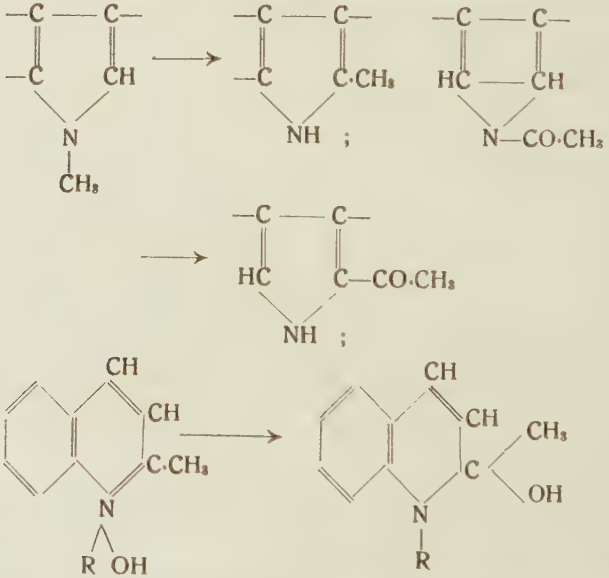
(XXa) (XXb)

Die andere Möglichkeit einer Isomerisation zum 3-Oxy-tetraphenyl-pyrrol:



(XXc)

ist nach Analogiebetrachtungen mit bekannten Umlagerungen gewisser Pyrrol- und Chinolinderivate auszuschließen. So können sich N-Methylpyrrole, N-Acetylpyrrole[1]) und Oxychinoline[2]) nach folgenden Reaktionsschemata isomerisieren:



Hierbei wandert also die am Stickstoffatom haftende Gruppe immer an das benachbarte Kohlenstoffatom.

[1]) Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, II, 3, 151 (1920). [2]) Reißert, B. 38, 1603, 3415 (1905).

Um aus den beiden isomeren Oxyverbindungen die entsprechenden Chloride, die als Ausgangsprodukte gedacht waren, darzustellen, ließ man unter den üblichen Versuchsbedingungen auf beide Salzsäuregas einwirken. Während bei dieser Reaktion das Carbinol (215°) unverändert blieb, bildete das Oxypyrrol (166°) gelbgefärbte halogenhaltige Kristalle, die sich bei 180° unter Salzsäureentwicklung zersetzten. Da die Substanz mit Methylmagnesiumjodid Methan entwickelt und mit Anilin unter Bildung von Anilinchlorhydrat Oxypyrrol zurückliefert, handelt es sich hier, ähnlich wie bei dem 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxymethyl]-triazol, um eine Anlagerung von Salzsäure an das Hydroxylamin-Derivat.

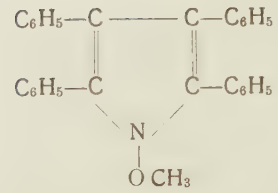
Zu dem gleichen Anlagerungsprodukt gelangte man direkt vom Tetraphenyl-pyrrol ausgehend, wenn man dieses in Gegenwart von Amylnitrit, das als Oxydationsmittel wirkt, mit Salzsäure behandelt. Diese Reaktion, die man ursprünglich ansetzte, um das möglicherweise entstehende 1-Nitroso-2.3.4.5-tetraphenyl-pyrrol zu erhalten, führt also lediglich zur Oxydation des Tetraphenylpyrrols und Anlagerung von Salzsäure an das primär entstandene Oxypyrrol (166°). Die Identität der beiden Anlagerungsprodukte wurde sicher gestellt.

Die Versuche, die Hydroxylgruppe durch Chlor bei Behandlung mit Thionylchlorid, Phosphortri- und Phosphorpentachlorid zu ersetzen, ergaben Reaktionsgemische, deren Aufarbeitung zu keinem einheitlichen Produkte führte.

Die Einwirkung von Ueberchlorsäure auf die beiden isomeren Oxyverbindungen führte, wie das Verhalten gegen Methylmagnesiumjodid lehrte, zu Anlagerungsprodukten, die nicht einheitlich waren und mehr als ein Molekül Ueberchlorsäure (auf das Pyrrol-Molekül berechnet) enthielten.

Da der Weg, über das Chlorid oder Perchlorat das Radikal Tetraphenyl-pyrryl zu gewinnen, verbaut war, wandte man sich der zweiten Methode der Alkalimetallspaltung des Methyläthers zu. Während sich das Carbinol (215°) den Methylierungsversuchen widersetzte, ließ sich das Oxypyrrol (166°) durch Behandlung mit Methylalkohol in Gegenwart von Salzsäure glatt in den Methyläther:

(XXI)



verwandeln. Bemerkenswert ist, daß nach der Spaltung des Methyläthers mit Kalium-Natrium-Legierung bei der Alkoholyse das Tetraphenyl-pyrrol zurückerhalten wurde.

Einen zwingenden Schluß auf den Ort der Methoxylgruppe bezw. des Kaliumatoms läßt diese Reaktionsfolge nicht zu, da das bei der Alkoholyse gegen Wasserstoff ausgetauschte Kalium polar mit dem Pyrrolrest verbunden ist:

und seinen Platz bei Reaktionen wechseln kann.

Experimenteller Teil.

A. Reihe der 2. 4-Diphenyl-triazol (1. 2. 3) — Derivate.

Benzolazo-dibenzoyl-methan.

Der Darstellungsversuch nach einer von *Claisen* und *Beyer*[1]) gegebenen Vorschrift lieferte ein stark verschmiertes Reaktionsprodukt, das sich nur unter großen Verlusten umkristallisieren ließ. Gearbeitet wurde mit einer auf übliche Weise aus frisch destilliertem Anilin, Natriumnitrit und konzentrierter Salzsäure dargestellten wässrigen Diazoniumchloridlösung, die man auf eine kalt gehaltene, wässrig-alkoholische Lösung des Natriumsalzes des Dibenzoylmethans einwirken ließ.

Nachstehende Abänderung der angegebenen Vorschrift führt zu guten Ausbeuten: Zu einer alkoholischen Lösung von Anilinchlorhydrat, die man mit wenigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, läßt man einen kleinen Ueberschuß der berechneten Menge Amylnitrit unter guter Kühlung zutropfen. Ferner gibt man zu einer alkoholischen Lösung von Dibenzoylmethan etwas mehr als die berechnete Menge Natriumäthylat. Das beim Erkalten dieser Lösung ausfallende Natriumsalz geht durch Zugabe von wenig Wasser sofort in Lösung. Zu dieser alkoholisch-wässrigen Lösung des Natrium-dibenzoyl-methans läßt man unter guter Kühlung und dauerndem Umrühren die alkoholische Diazoniumchloridlösung zutropfen, wobei sich sofort ein orangefarbenes Kristallpulver abscheidet, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 152—153° zeigt. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie.

3. 5-Diphenyl-4-benzolazo-isoxazol.

I. Wenn man eine alkoholische Lösung von Benzolazo-dibenzoyl-methan 10 Stunden mit überschüssigem (2 Mol) Hydroxylaminchlorhydrat unter Rückfluß kocht, kristallisiert das Isoxazol in feinen rotglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 130—132° aus. Ausbeute 30%.

[1]) B. 21, 1703 (1888).

II. Zu einer alkoholischen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat gibt man die äquivalente Menge Natriumäthylat, filtriert das ausgefallene Kochsalz ab und fügt das Filtrat zu einer alkoholischen Lösung von Benzol-azo-dibenzoyl-methan (1 Mol), wobei sofort eine dunkelrote Färbung auftritt. Die Lösung wird nach ca. einstündigem Erwärmen auf 60—70° mit verdünnter Essigsäure versetzt, bis gerade eine leichte Trübung entsteht. Beim Erkalten scheiden sich rotglänzende Nädelchen vom Schmelzpunkt 130—132° aus. Beim Einengen der Mutterlaugen fallen weitere Mengen Isoxazol aus, die durch Umkristallisieren aus Alkohol zu reinigen sind. Gesamtausbeute 95%.

0,1650 g Sbst. — 18,6 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{21}H_{15}ON_3$: Ber.: N 12,9; Gef.: N 13,0.

2. 4-Diphenyl-5-benzoyl-triazol- (1. 2. 3).

Beim Erhitzen des 3. 5-Diphenyl-4-benzolazo-isoxazols über seinen Schmelzpunkt tritt eine Umlagerung ein, die sich durch Blasenentwicklung und plötzliches Ansteigen der Temperatur zu erkennen gibt. 0,5 g des Isoxazols werden in einem Reagenzgläschen im Paraffinbad allmählich über seinen Schmelzpunkt erwärmt:

Temperatur	
außen.	innen.
180°	162°
185°	168°
190°	170—180° [1])
190°	200°
195°	210°
200°	216°
204°	220°
210°	225°
220°	234°
238°	240°

[1]) Blasenentwicklung.

Das dunkelrote, schmierige Produkt, das sich bildet, löst sich wohl in heißem Methylalkohol, läßt sich jedoch nicht zur Kristallisation bringen.

Zur Reindarstellung werden 2 g des Isoxazols unter Zusatz von wenig Kupferpulver (Naturkupfer C) im Schwertkölbchen über den Schmelzpunkt erhitzt, bis ein plötzlicher Temperaturanstieg und eine starke „Rauch"-Entwicklung die Umlagerung ankündigt. Bei der Destillation im Vacuum bei 12 mm geht bei 280—287° ein Oel über, das nach einiger Zeit zu einer rötlichweißen Masse erstarrt. Nach Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man einen farblosen, kristallinen Körper vom Schmelzpunkt 109—110°. Die Ausbeute beträgt 53 % der Theorie.

0,0780 g Sbst. — 8,9 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{21}H_{15}ON_3$: Ber.: N 12,9; Gef.: N 13,2.

Isonitroso-dibenzoyl-methan.

Die von *v. Pechmann* und *de Neufville*[1]) gegebene Vorschrift, nach der das Isonitroso-dibenzoyl-methan durch Einwirkung von 12 g Amylnitrit und 2 ccm alkoholischer Salzsäure auf 20 g Dibenzoyl-methan in Chloroform nach Versetzen mit Ligroin ausfallen soll, führte trotz genauester Einhaltung und zahlreicher Versuche zu keinem Resultat; das Dibenzoylmethan setzt sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen überhaupt nicht um und kristallisiert nach Einengen der Chloroformlösung in großen, gut ausgebildeten, tafelförmigen Kristallen aus.

Die folgende Arbeitsweise, die das Ergebnis einer Reihe von Abänderungsversuchen ist, liefert das gewünschte Isonitroso-dibenzoyl-methan in einer Ausbeute von 80 % der Theorie.

Zu einer Lösung von 11,2 g feingepulvertem Dibenzoyl-methan in ca. 300 g Eisessig läßt man 6 g Amylnitrit, darauf 2 g konzentrierte Salzsäure sehr langsam, ohne Kühlung, zutropfen. Nach einstündigem Stehenlassen verdünnt man mit Wasser, wobei das Isonitroso-dibenzoyl-methan in Form schöner, farbloser Nädelchen ausfällt. Nach dem Reinigen mit wenig Benzol zeigt die Verbindung einen Schmelzpunkt von 141—142°, während von *v. Pechmann* und *de Neufville* 146° angegeben werden.

[1]) B. **23**, 3378 (1890).

Versuche, das Phenylhydrazon des Isonitroso-dibenzoyl-methans darzustellen.

I. Zu einer ätherischen Lösung von 1 g Isonitroso-dibenzoyl-methan gibt man tropfenweise 0,5 g Phenylhydrazin, wobei sich die Lösung gelbfärbt. Bei der Aufarbeitung gewinnt man das Ausgangsprodukt zurück. Beim Kochen eines gleichen Ansatzes erhält man eine rote Schmiere, die auch bei Zugabe von Natriumäthylat zu einem neuen Ansatz entsteht.

II. Zu einer alkoholischen Lösung von 1 g Isonitroso-dibenzoyl-methan läßt man eine Lösung von 0,5 g Phenylhydrazin, 1 ccm Eisessig und 3 ccm Alkohol zutropfen. Die anfangs hellgelbe Lösung wird mit der Zeit dunkelrot, schließlich tiefschwarz. Nach ein- bis zweitägigem Stehen fällt das

1. 3. 5-Triphenyl-4-nitroso-pyrazol

in smaragdgrünen, drusenförmigen Kristallen aus, die nach dem Reinigen mit Alkohol einen Schmelzpunkt von 185—185,5° besitzen[1]). Die Ausbeute beträgt 25% der Theorie.

0,0921 g Sbst. — 10,6 ccm N (16°, 740 ccm).

$C_{21}H_{15}ON_3$: Ber.: N 12,9; Gef.: N 13,0.

Methyl-phenylhydrazon des Isonitroso-dibenzoyl-methans.

I. Eine ätherische Lösung von 1 g Isonitroso-dibenzoyl-methan versetzt man mit 0,5 g asymm. Methyl-phenylhydrazin, wobei sich die Lösung gelb färbt, die Aufarbeitung aber unverändertes Ausgangsprodukt liefert. Nach mehrstündigem Kochen dieses Ansatzes erhält man ein harziges Produkt.

II. Zu einer Lösung von 1 g Isonitroso-dibenzoyl-methan in Eisessig gibt man tropfenweise 0,5 g asymm. Methyl-phenylhydrazin, wobei die Lösung nach kurzer Zeit eine dunkelrote Farbe annimmt. Die Aufarbeitung liefert unverändertes Ausgangsprodukt. Auch die Zugabe von 2 ccm mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem Eisessig führt zu keinem Resultat. Nach mehrstündigem Kochen erhält man ein Zersetzungsprodukt von isonitrilartigem Geruch.

[1]) Das von Knorr und Laubmann (B. 21, 1208, 1888) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das 1. 3. 5-Triphenyl-pyrazol erhaltene 1. 3. 5-Triphenyl-nitroso-pyrazol vom Schmelzpunkt 183° dürfte mit diesem Körper identisch sein.

III. Nach folgendem Verfahren ist das Methyl-phenylhydrazon des Isonitroso-dibenzoyl-methans in einer Ausbeute von 40% der Theorie darstellbar:

Zu einer methylalkoholischen Lösung von 3 g Isonitroso-dibenzoyl-methan läßt man ein Gemisch von 1,5 g Methyl-phenylhydrazin, 3 ccm Eisessig und 5 ccm Methylalkohol zutropfen. Nach ein- bis zweitägigem Stehen kocht man die Lösung 3 Stunden unter Rückfluß, versetzt sie nach dem Erkalten mit wässerigem Methylalkohol, wobei ein gelbes Kristallpulver ausfällt, das nach dem Reinigen mit verdünntem Methylalkohol in schönen, gelb gefärbten Nädelchen auskristallisiert und von 152—153° schmilzt.

0,1623 g Sbst. — 17,3 ccm N (16,5°, 732,5 mm)

$C_{22}H_{19}O_2N_3$: Ber.: N 11,8; Gef.: N 11,9.

Versuche, vom Methyl-phenylhydrazon des Isonitroso-dibenzoyl-methans zum 2.4-Diphenyl-5-benzoyl-triazol (1.2.3) zu gelangen.

I. 0,25 g des Isonitroso-dibenzoyl-methan-phenylhydrazons werden in Anlehnung an die Vorschrift von *v. Pechmann*[1]) mit Essigsäureanhydrid in der Kälte behandelt, wobei das Ausgangsprodukt zurückerhalten wird. Auch bei mehrstündigem Kochen verändert sich das Methyl-phenylhydrazon nicht.

II. Eine Lösung von 0,2 g Hydrazon in Essigsäureanhydrid, der man zwei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zusetzt, wobei sich die ursprünglich gelbe Flüssigkeit dunkelrot färbt, liefert nach dem Aufarbeiten unverändertes Hydrazon.

III. 0,2 g des Hydrazons werden 2—3 Stunden mit 1 g Benzoesäureanhydrid im Schmelzfluß (150—170°) gehalten. Auch auf diese Weise gelingt die Abspaltung von Methylalkohol nicht. Die erkaltete Schmelze wird gründlich mit Petroläther verrieben, gewaschen und das unlösliche Produkt auf Ton gepreßt. Seine leichte Löslichkeit in Alkohol schließt die Möglichkeit der gewünschten Triazol-Bildung aus.

IV. 0,2 g des Hydrazons werden im Schwertkölbchen mit

[1]) A. 262, 265 (1891). Vergl. auch G. Wittig, F. Bangert und H. Kleiner: B. 61, 1140 (1928).

etwas Kupferpulver und wenig Chlorzink vorsichtig über den Schmelzpunkt erhitzt. Beim Versuch, den Rückstand im Vacuum zu destillieren bildet sich unter Zersetzungserscheinungen eine schwarze Masse, die eine Destillation ablehnt.

2. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazol (1. 2. 3).

Zu einer ätherischen Phenylmagnesiumbromid-Lösung (bereitet aus 5,5 g Brombenzol, 0,9 g Magnesium in 15 ccm absolutem Aether) gibt man 5 g getrocknetes, fein gepulvertes 2. 4-Diphenyl-5-benzoyl-triazol (1. 2. 3). Nach einer bei Zugabe des Triazols vorübergehend auttretenden Blaufärbung fällt allmählich ein flockiger, farbloser Niederschlag aus. Nach dreistündigem Kochen zersetzt man die Lösung mit eiskalter Ammoniumchloridlösung, schüttelt mit Aether aus und erhält nach dem Verdunsten des letzteren einen öligen Rückstand, der beim Verreiben mit Petroläther erstarrt. Umlösen aus verdünntem Aceton führt zu farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 166—166,5°. Mit konzentrierter Schwefelsäure tiefviolette Färbung (Halochromie); mit Methylmagnesiumjodid Methanentwicklung.

0,1779 g Sbst. — 0,5266 g CO_2; 0,0861 g H_2O.
0,1967 g „ — 18,1 ccm N (16°, 750,5 mm).
$C_{27}H_{21}ON_3$: Ber.: C 80,4; H 5,25; N 10,4.
Gef.: C 80,7; H 5,4; N 10,5.

2. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-chlor-methyl]-triazol (1. 2. 3).

In eine Lösung von 2 g 2. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazol (1. 2. 3) in warmem Eisessig leitet man nach Zusatz einiger Tropfen Acetylchlorid trockenes Salzsäuregas ein, bis vollständige Fällung eingetreten ist. Der Niederschlag wird unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert und aus Eisessig unter Zusatz von wenig Acetylchlorid umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 186—187°, die sich beim Stehen an der Luft hydrolysieren.

0,1964 g Sbst. — 0,0660 g AgCl;
$C_{27}H_{20}N_3Cl$: Ber.: Cl 8,4; Gef.: Cl 8,3.

2. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-azido-methyl]-triazol (1. 2. 3).

0,2 g 2. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-chlor-methyl]-triazol (1. 2. 3) in trockenem Aceton werden mit der äqui-

molekularen Menge Natriumazid, gelöst in verdünntem Aceton, eine Stunde im Sieden gehalten. Das nach Verdünnen mit Wasser ausgefallene, halogenfreie Produkt, das — sollte es ölig sein — beim Verreiben mit Petroläther erstarrt, läßt sich aus Methylalkohol umkristallisieren. Farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 120,5—121,5°; Ausbeute 75% der Theorie.

0,0662 g Sbst. — 11,4 ccm N (13°, 741,5 mm).

$C_{27}H_{20}N_6$: Ber.: N 19,6; Gef.: N 19,8.

2. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-methenyl]-triazol (1. 2. 3)[1].

Zu einer benzolischen Lösung von 1 g 2. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-chlor-methyl]-triazol (1. 2. 3) in einer mit trockenem, reinem Stickstoff gefüllten *Schlenk*'schen Röhre[2]) fügt man im Stickstoffstrom einen Ueberschuß von Naturkupfer C und schmilzt die Röhre zu. Beim Umschütteln nimmt die Lösung eine orangerote Farbe an, die sich bei mehrtägigem Schütteln auf der Maschine nicht mehr merklich vertieft. Die Radikallösung wird unter Stickstoff durch ein nach Art einer Soxleth-Hülse gefaltetes, getrocknetes Papierfilter in eine zweite mit Stickstoff gefüllte *Schlenk*'sche Röhre filtriert. Eine herausgenommene Probe erweist sich als halogenfrei und entfärbt sich an der Luft rasch zu einer grünlich gelben Lösung.

Eine unter Stickstoff eingeengte Radikallösung wird mit natriumtrockenem, ausgekochten Petroläther versetzt, wobei ein schmierig gelber, teilweise zusammengeballter Niederschlag entsteht. Nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit erhält man eine gelbe, feste Masse, die sich von 95—103° zersetzt.

Versuche, das Peroxyd aus dem Radikal herzustellen.

I. In eine durch Filtrieren vom Kupferchlorür und überschüssigem Naturkupfer befreite Lösung des Radikals leitet man trockenen Sauerstoff ein, wobei die orangerote Farbe schnell verschwindet und schließlich in hellgelb umschlägt. Nach dem Verdunsten des Benzols im Exsikkator und nach dem Verreiben des öligen Rückstandes mit Petroläther gewinnt man ein gelbliches Pulver, das unscharf bei 95—130° schmilzt. In einem Falle (leider

[1]) Die Methylgruppe mit der radikalen Valenz soll als Methenyl bezeichnet werden.

[2]) B. 46, 2840 (1913).

nicht reproduzierbar) gelang es, aus diesem Gemisch nach wiederholtem Umlösen aus Benzol und Petroläther eine farblose, kristalline Substanz vom Schmelzpunkt 224—225,5° zu isolieren, die wahrscheinlich das gesuchte Peroxyd ist.

II. In eine Lösung von 0,25 g 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-chlor-methyl]-triazol (1. 2. 3) in trockenem Benzol, der man 0,4 g trockenes Naturkupfer C zufügt, leitet man zwei Tage unter Feuchtigkeitsausschluß einen trockenen Sauerstoffstrom. Eine entnommene Probe liefert unverändertes Chlorid. Dasselbe Resultat nach 14-stündigem Einleiten von trockenem Sauerstoff in die auf 60° erwärmte Lösung.

Hydrochinonäther des 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazols (1. 2. 3).

I. Zu einer filtrierten Lösung aus 0,5 g 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-chlor-methyl]-triazol (1. 2. 3) dargestellten Radikals gibt man unter Stickstoff 0,07 g trockenes Benzochinon, wobei keinerlei Farbänderung festzustellen ist; erst beim Erwärmen der Lösung bis zu ihrem Siedepunkt schlägt die Farbe in hellgelb um. Nach Verdunsten des Lösungsmittels im Exsikkator wird der Rückstand mit Petroläther verrieben. Nach mehrmaligem Reinigen mit Benzol und Petroläther erhält man einen farblosen, kristallinen Körper, der sich bei 212,5—213,5° zersetzt.

0,1057 g Sbst. — 9,1 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{60}H_{44}O_2N_6$: Ber.: N 9,5; Gef.: N. 9,5.

II. In einer mit Stickstoff gefüllten *Schlenk*'schen Röhre gibt man im Stickstoffstrom zu einer Lösung von 0,1 g Hydrochinon in trockenem Methylalkohol eine Lösung von 0,04 g Natrium in trockenem Methylalkohol. Man destilliert den Methylalkohol unter Stickstoff (im Oelbad) vorsichtig ab; zu dem trockenen Dinatriumsalz des Hydrochinons gibt man eine Lösung von 0,5 g 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-chlor-methyl]-triazol (1. 2. 3) in trockenem Benzol. Nach kurzem Kochen (drei Minuten) dekantiert man von dem abgeschiedenen Natriumchlorid in ein Kölbchen, destilliert den größten Teil des Benzols ab und versetzt nach dem Erkalten mit Petroläther. Die ausfallenden, farblosen Kristalle zersetzen sich bei 212,5—213,5°.

Die Mischprobe mit dem nach I dargestellten Hydrochinonäther zeigt keine Depression.

Verhalten des 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-methenyl]-triazols (1.2.3) gegen Stickstoffoxyd.

I. In eine unter Stickstoff filtrierte benzolische Lösung des Triazol-Radikals leitet man nach den Angaben von *Wieland*[1]) trockenes Stickoxyd[2]) ein, wobei die orangerote Farbe der Radikallösung in dunkelgrün, gelb, schließlich in hellgelb übergeht; die Temperatur beträgt bei dem Einleiten 60°. Nach dem Erkaltenlassen und Vertreiben des Stickoxyds mit trockenem Kohlendioxyd bleibt die hellgelbe Farbe bestehen. Nach Verdunsten des Lösungsmittels im Exsikkator und Verreiben mit Petroläther erhält man ein gelbes, bei 142—148° schmelzendes Produkt, das lediglich verunreinigtes 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazol (1.2.3) darstellt, wie nach dem Reinigen durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Zerewitinoffsche Probe nachzuweisen ist.

II. Derselbe Versuch wird unter den gleichen Versuchsbedingungen mit einer filtrierten Radikal-Lösung in siedendem trockenem Toluol unternommen. Auch hierbei führte die Aufarbeitung zum Carbinol vom Schmelzpunkt 166—166,5°.

Versuch, das 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-chlor-methyl]-triazol (1.2.3) aus dem Radikal darzustellen.

Eine filtrierte benzolische Lösung des Triazol-Radikals setzt man unter Stickstoff mit trockenem Phenyljodidchlorid um, wodurch die Lösung eine tiefrote Farbe annimmt, die aber bei weiterem Zusatz von Phenyljodidchlorid vollständig verschwindet. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuumexsikkator verbleibende gelbe, harzige Rückstand widersetzt sich allen Kristallisierungsversuchen.

Methyläther des 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazols (1.2.3).

Zu einem Gemisch von 0,5 g 2.4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazol (1.2.3) in trockenem Benzol und

[1]) A. 381, 211 (1911).

[2]) Als Trockenmittel ziehe man das Phosphorpentoxyd dem Calciumchlorid vor, da letzteres — wie gelegentlich beobachtet wurde — mit dem zu trocknenden Stickstoffoxyd Nitrosylchlorid abgibt.

absolutem Methylalkohol gibt man einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, kocht auf und läßt das Lösungsmittel verdunsten. Der kristalline Rückstand, der nach dem Abnutschen mit Methylalkohol gewaschen wird, hat nach dem Reinigen mit verdünntem Aceton den Schmelzpunkt 146—147°. Die farblosen Kristalle zeigen mit konzentrierter Schwefelsäure Halochromie und entwickeln mit Methylmagnesiumjodid kein Methan.

0,1690 g Sbst. — 15,4 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{28}H_{23}ON_3$: Ber.: N 10,1; Gef.: N 10,2.

Versuche, den Methyläther mit Kalium-Natrium-Legierung zu spalten.

I. Zu einer im Stickstoffstrom hergestellten Lösung von 1 g des Methyläthers in trockenem Benzol gibt man 0,24 g (0,1 g Kalium+0,14 g Natrium) einer unter trockenem Xylol hergestellten Kalium-Natrium-Legierung. Die nach Zuschmelzen und Schütteln auftretende Gelbfärbung vertieft sich, bis die Lösung schließlich eine dunkelgrün-schwarze Farbe annimmt. Nach mehrstündigem Schütteln öffnet man die *Schlenk*'sche Röhre, gibt 30 g trockenes Quecksilber hinein (alles unter Stickstoff), um das überschüssige Alkalimetall zu amalgamieren, und schüttelt die geschlossene Röhre. Bei Zugabe von Methylalkohol nach dem Oeffnen im Stickstoffstrom tritt Entfärbung ein. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbliebene gelbliche Oel erstarrt nach dem Verreiben mit einem Gemisch von Aether - Petroläther und erweist sich als Ausgangsprodukt.

II. Bei einem gleichartigen, unter denselben Bedingungen wie unter I angesetzten Spaltungsversuch, bei dem man als Lösungsmittel absolutes Dioxan benutzt, erfolgt der Farbumschlag zum Dunkelgrün-Schwarz hin bedeutend schneller und geht beim längeren Schütteln der Röhre schließlich weiter zum Dunkelrot. Die Aufarbeitung, die der unter I entspricht, liefert ein gelbliches Oel, das isonitrilartig riecht und nicht zur Kristallisation zu bringen ist.

III. Bei einem dritten Spaltungsversuch verwendete man als Lösungsmittel zwei Teile absoluten Aether und ein Teil trockenes Dioxan.

Im übrigen verfuhr man, wie oben angegeben. Die zum Schluß auftretende dunkelgrün-schwarze Farbe ändert sich auch nicht nach mehrtägigem Schütteln. Die Aufarbeitung ist der unter I

angegebenen analog. Die nach Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende kristalline Masse schmilzt nach dem Reinigen mit verdünntem Aceton bei 159,5—160°. In der Mutterlauge ließ sich nicht umgesetzter Methyläther vom Schmelzpunkt 146 bis 147° nachweisen[1]). Der erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 159,5—160°, der sich mit konzentrierter Schwefelsäure nicht verfärbt und der mit Methylmagnesiumjodid kein Methan entwickelt, ist identisch mit dem

2. **4-Diphenyl-5-[diphenyl-methyl]-triazol** (1. 2. 3),

Eine Lösung von 1 g 2. 4 - Diphenyl - 5 - [diphenyl - oxy - methyl] - triazol (1. 2. 3) in 4 ccm Eisessig, der man 0,5 g Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1,70) und 0,5 g roten Phosphor zusetzt, kocht man eine Stunde unter Rückfluß, entfärbt das Filtrat mit Bisulfitlauge, um es dann mit Wasser zu versetzen, bis eine kristalline Abscheidung beginnt. Nach mehrmaligem Reinigen mit verdünntem Aceton erhält man ein farbloses, kristallines Produkt vom Schmelzpunkt 159,5—160°, das mit dem oben beschriebenen Triazol keine Schmelzpunktsdepression gibt.

0,1674 g Sbst. — 16,1 ccm N (14°, 740 mm).

$C_{27}H_{21}N_3$: Ber.: N 10,9; Gef.: N. 11,0.

B. Reihe der 3. 4-Diphenyl-triazol (1. 2. 3)— Derivate.

3. **4-Diphenyl-5-benzoyl-triazol** (1. 2. 3).

Das 3. 4 - Diphenyl - 5 - benzoyl - triazol (1. 2. 3) wurde nach der Vorschrift von *Dimroth*[2]) durch Einwirkung von Phenylazid auf Dibenzoylmethan in der äquivalenten Menge Natriumäthylat gewonnen. Nach dem Kochen des Reaktionsgemisches schieden sich mitunter (nicht immer!) beim Abkühlen gut ausgebildete, längliche Spieße vom Zersetzungspunkt 245—250° aus. Beim Verreiben mit Wasser zerfallen diese sofort

[1]) Wahrscheinlich wird die Spaltung, die von der Zusammensetzung des Lösungsmittels abhängt, am günstigsten verlaufen, wenn man Aether und Dioxan zu gleichen Teilen mischt. Ein Versuch nach dieser Richtung hin steht aus.

[2]) B. 39, 3927 (1906).

und gehen in das gewünschte Triazol vom Schmelzpunkt 166° über, während das Wasser dabei alkalisch wird.

Zur Analyse titrierte man die bei der Hydrolyse sich bildende Natronlauge und kam zu dem bemerkenswerten Resultat, daß in dem Zwischenprodukt 245—250° auf ein Aequivalent Alkali vier Moleküle des Triazols entfallen:

0,0783 g Sbst. verbr. 0,6 ccm 0,1-n. HCl
0.0865 g „ „ 0,65 „ 0,1-n. HCl
$[C_{21}H_{15}ON_3]_4 \cdot [NaOH]$ Ber.: NaOH 3,0; Gef.: NaOH 3,1; 3,0.

3. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazol (1. 2. 3).

Zu einer ätherischen Phenylmagnesiumbromid-Lösung (bereitet aus 5,5 g Brombenzol, 0,9 g Magnesium in 15 ccm trockenem Aether) gibt man 5 g trockenes, gepulvertes 3. 4-Diphenyl-5-benzoyl-triazol (1. 2. 3), wobei sofort eine lebhafte Reaktion auftritt. Die Lösung zersetzt man nach zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade mit eiskalter Ammoniumchloridlösung, wobei sich ein farbloses Kristallpulver aus dem Aether abscheidet, das nach dem Reinigen mit verdünntem Aceton von 171,5 - 172,5° schmilzt. Das entstandene Carbinol zeigt mit konzentrierter Schwefelsäure Halochromie (rötlich-violett) im Gegensatz zum Ausgangsprodukt und entwickelt mit Methylmagnesiumjodid Methan.

0,1740 g Sbst. — 0,5151 g CO_2; 0,0794 g H_2O —
0,1773 g „ — 16,3 ccm N (17°, 748 mm).
$C_{27}H_{21}ON_3$: Ber: C 80,4; H 5,25; N 10,4.
Gef.: C 80,7; H 5,1; N 10,4.

Versuche zur Darstellung des 3. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-chlor-methyl]-triazols (1. 2. 3).

In eine benzolische Lösung von 0,5 g 3. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazol (1. 2. 3) leitet man unter Feuchtigkeitsausschluß nach Zugabe einiger Tropfen Acetylchlorid trockenes Salzsäuregas. Nach kurzer Zeit fallen farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 128—135° aus. Beim Versuch, die Substanz aus trockenem Benzol unter Feuchtigkeitsausschluß umzukristallisieren, spaltet sich Salzsäure ab, wie eine starke Silberchlorid-

fällung in einer mit Silbernitrat und Salpetersäure beschickten Vorlage ankündigt, und liefert das ursprüngliche Carbinol zurück.

Die Verbindung 128—135° scheidet bei Zugabe von Anilin sofort das kristallisierte Anilinchlorhydrat aus, während in der Mutterlauge das Carbinol zurückbleibt.

Läßt man Kristalle vom Schmelzpunkt 128—135° in eine ätherische Methylmagnesiumjodidlösung hineinfallen, so beobachtet man eine kräftige Methan-Entwicklung.

0,1061 g Sbst. verbr. 2,5 ccm 0,1-n. NaOH;

0,2188 g „ „ 4,83 „ 0,1-n. „

$[C_{27}H_{21}ON_3] \cdot HCl$: Ber.: Cl 8,1; Gef.: Cl 8,35. Cl 7,8.

Entstanden ist also das 1.5-Diphenyl-4-[diphenyl-oxy-methyl]-triazol (1.2.3)-chlorhydrat.

Perchlorat des 3.4. Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazols (1.2.3).

Eine Lösung von 0,3 g 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazol (1.2.3) in Essigsäureanhydrid versetzt man tropfenweise unter guter Kühlung mit einem Ueberschuß der berechneten Menge 70%iger Ueberchlorsäure, wobei aus der sich tiefrot färbenden Flüssigkeit beim Reiben mit dem Glasstab ein gelbliches, kristallines Pulver ausfällt, das nach dem Absaugen und Waschen mit Eisessig farblos wird. Nach dem Reinigen durch Auskochen mit Eisessig, in dem das Carbinol löslich ist, zeigte der Körper bei langsamen Anheizen des Wärmebades einen Schmelzpunkt von 208—208,5°; tiefrote Schmelze. Bei schnellem Erwärmen des Apparates über 200° zersetzt sich die Substanz zwischen 210° und 215° mit peitschenähnlichem Knall. Keine Halochromie mit konzentrierter Schwefelsäure; keine Methan-Entwicklung mit Methylmagnesiumjodid in Aether.

0,1702 g Sbst. — 13,0 N (16°, 746 mm);

0,1287 g „ — 0,0383 g AgCl;

$C_{27}H_{20}O_4N_3Cl$: Ber: N 8,65; Cl 7,3; Gef.: N 8,7; Cl 7,4.

Versuche zur Darstellung des 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-jod-methyl]-triazols (1.2.3).

I. 0,2 g des oben dargestellten Perchlorates werden mit 0,2 g Natriumjodid in einer Lösung von trockenem Aceton mehrere Stunden im Sieden gehalten. Die nach dem Erkalten bei Zugabe

von verdünntem Methylalkohol ausfallenden Kristalle sind unverändertes Ausgangsprodukt.

II. Eine Lösung von 0,2 g Perchlorat und 0,2 g Jodnatrium in Eisessig wird nach vierstündigem Kochen in der Hitze mit Wasser zersetzt. Das ausfallende, durch Jod verunreinigte Pulver schmilzt nach mehrmaligem Umlösen aus Benzol-Petroläther sehr unscharf bei 101—109° und wurde nicht weiter untersucht.

Versuche, das 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-methenyl]-triazol (1.2.3) aus dem Perchlorat darzustellen.

I. Mit Phenylmagnesiumbromid:

Beim Zugeben einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid (1 Mol) zu einer Lösung von 0,5 g Perchlorat in trockenem Aether (unter Stickstoff [1])) tritt nur eine schwach rötliche Färbung auf. Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches mit eiskalter Ammoniumchloridlösung erhält man unverändertes Perchlorat zurück.

Ein in derselben Weise hergestellter Ansatz mit drei Mol Phenylmagnesiumbromid führt nach dem üblichen Aufarbeiten zu einer Substanz, die von 185—198° schmilzt und als verunreinigtes Perchlorat zu erkennen ist.

II. Mit Phenyllithium:

Unter Stickstoff gibt man zu 0,5 g Perchlorat in einer *Schlenk*'schen Röhre 10 ccm trockenes, reines Dioxan. Zu dieser blaßrötlich gefärbten Suspension läßt man 1 1/3 Mol Litiumphenyl [2]) in Aether zutropfen. Unter Erwärmung und Rotfärbung des Röhreninhaltes entsteht zunächst eine klare Lösung, die sich allmählich dunkelrot färbt und einen Niederschlag abscheidet. Die Lösung wird unter Stickstoff filtriert, der zurückbleibende Niederschlag mit Alkohol verrieben und Benzol-Petroläther gereinigt. Farblose, kristalline Masse vom Schmelzpunkt 198—212°. Beilstein'sche Probe negativ. Das tiefrot gefärbte Filtrat zeigt nach mehrstündigem Einleiten von trockenem Sauerstoff keine Veränderung. Man läßt das Lösungsmittel verdunsten, verreibt den öligen Rückstand mit Methylalkohol und reinigt den Körper durch Umlösen mit Benzol-Petroläther; Schmelzpunkt 198—212°.

[1]) Apparatur siehe Ziegler: A. 434, 34 (1923).
[2]) Ziegler und Colonius: A. 479, 135 (1930).

0,1161 g Sbst. — 8,9 ccm N (15°, 742 mm).

$C_{33}H_{25}N_3$: Ber.: N 9,1; Gef.: N 8,7.

Einen gleichen Ansatz überläßt man erst einen Tag unter Stickstoff sich selber, bevor man ihn aufarbeitet. Die Aufarbeitung führt zu einer farblosen, kristallinen Substanz, die die gleichen Eigenschaften wie die oben beschriebene besitzt. Abweichend ist der Schmelzpunkt, der bei 220—236° liegt.

0,0811 g Sbst. — 7,8 ccm N (15°, 742 mm).

$(C_{27}H_{20}N_3)_2$: Ber.: N 10,88; Gef.: N 10,9.

Methyläther des 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxy-methyl]-triazols (1.2.3).

Ein Gemisch von 0,3 g 3.4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxymethyl]-triazol (1.2.3) in trockenem Benzol und überschüssigem, trockenem Methylalkohol wird nach Zugabe von 2—3 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure aufgekocht. Der nach dem Verjagen des Lösungsmittels verbleibende kristalline Rückstand wird auf der Nutsche mit Methylalkohol gewaschen und schmilzt nach dem Reinigem mit verdünntem Aceton von 178—179°. Keine Methan-Entwicklung mit Methylmagnesiumjodid.

0,1196 g Sbst. — 10,8 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{28}H_{23}ON_3$: Ber.: N 10,1; Gef.: N 10,2.

Spaltungsversuche des obenstehenden Methyläthers mit Kalium-Natrium-Legierung.

I. Zu einer unter Stickstoff hergestellten Lösung von 1 g des Methyläthers in gleichen Teilen von trockenem Dioxan und trockenem Aether gibt man 0,24 g (0,1 g Kalium, 0,14 g Natrium) einer unter trockenem Xylol hergestellten Kalium-Natrium-Legierung. Beim Schütteln der verschlossenen *Schlenk*'schen Röhre geht die anfängliche Gelbfärbung der Lösung in ein Rötlichgelb, schließlich Braunrot über. Nach mehrtägigem Schütteln amalgamiert man das noch vorhandene Alkalimetall unter Stickstoff und zersetzt die möglicherweise entstandene alkaliorganische Verbindung mit Alkohol, wobei die Farbe einen grau-grünlichen Ton annimmt. Nach dem Filtrieren und dem Verdunsten des Lösungsmittels wird die braunrote Schmiere beim Verreiben mit Aether fest und liefert als definierbaren Bestandteil Ausgangsprodukt.

II. In einem weiteren Ansatz verwandte man als Lösungs-

mittel ausschließlich Dioxan. Die Aufarbeitung des jetzt dunkelrot violetten Röhreninhaltes führte zu einem rötlich-gelben Lack, der nach dem Umlösen aus Benzol-Petroläther von 90—115° schmilzt.

3. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-methyl]-triazol (1. 2. 3).

Eine Lösung von 1 g 3. 4-Diphenyl-5-[diphenyl-oxymethyl]-triazol (1. 2. 3) in 4 ccm Eisessig, dem man 0,5 g Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1,70) und 0,5 g roten Phosphor zusetzt, kocht man eine Stunde unter Rückfluß, entfärbt das Filtrat mit Bisulfitlauge und verdünnt es darauf mit Wasser. Das ausgefallene farblose, kristalline Methanderivat schmilzt nach mehrmaligem Reinigen mit verdünntem Aceton von 141,5 -142,5°. Mit konzentrierter Schwefelsäure keine Halochromie, mit Methylmagnesiumjodid keine Methanentwicklung.

0,1647 g Sbst. — 15,6 ccm N (14°, 749 mm).

$C_{27}H_{21}N_3$: Ber.: N 10,85; Gef.: N 10,9.

Beim längeren Kochen des Methanderivates in einer Lösung von Eisessig oder Chloroform mit überschüssigem Brom blieb das Ausgangsprodukt unverändert. Auch Phenyljodidchlorid in siedendem Chloroform bleibt ohne Einwirkung auf die gleiche Verbindung.

C. Reihe der 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrrol-Derivate.

2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrrol.

Mit einigen Abänderungen der bereits von *Robinson* [1]) gegebenen Vorschrift stellt man das Tetraphenyl-pyrrol auf folgendem Wege dar: Durch eine auf 195—205° gehaltene Schmelze von 30 g Phenyl-benzyl-ketazin leitet man mit einem trichterförmig erweiterten Einleitungsrohr einen Salzsäuregasstrom, bis sie erstarrt. Nach dem Erkalten pulvert man den Schmelzkuchen und kocht das mit dem Chlorhydrat durchsetzte Tetraphenyl-pyrrol mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Abnutschen und Auswaschen mit Wasser wird es mit Eisessig umkristallisiert. Schmelzpunkt 214—215°, Ausbeute 90%.

1-Oxy-2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrrol.

Beim kräftigen Schütteln von 0,5 g Tetraphenyl-pyrrol mit 0,3—0,4 g Bleitetraacetat in Eisessig färbt sich der Eis-

[1]) Journ. Amer. Soc. 113, 639 (1918).

essig grün und das Tetraphenyl-pyrrol geht allmählich in Lösung. Nach kurzer Zeit verschwindet die Grünfärbung und die Lösung nimmt eine gelbe Farbe an, die auch bei Zugabe von mehr als einem Mol Bleitetraacetat bestehen bleibt. Nach dem Filtrieren vom ungelösten Blei(2)-acetat fügt man zu der gelben Lösung Wasser, wobei die farblosen Kristalle des Oxydationsproduktes ausfallen. Dieses zeigt nach mehrfachem Reinigen mit Benzol-Petroläther den Schmelzpunkt 166 – 167°, wenn der Apparat auf 145° vorgeheizt wird. Mit Methylmagnesiumjodid Methan-Entwicklung; mit konzentrierter Schwefelsäure tief grüngelbe Färbung (Halochromie).

4,826 mg Sbst. — 15,325 mg CO_2; 2,44 mg H_2O;
2,957 mg „ — 0,098 ccm N (über 50%iger KOH bei 23° und 752 mm).
$C_{28}H_{21}ON$: Ber.: C 86,8; H 5,5; N 3,6;
Gef.: C 86,6; H 5,7; N 3,8.

Isomerisation des 1-Oxy-2. 3. 4. 5-tetraphenyl-pyrrols.

I. Erhitzt man das 1-Oxy-2.3.4.5-tetraphenylpyrrol einige Grade über den Schmelzpunkt (166—167°), dann erstarrt die Schmelze kristallinisch und schmilzt von neuem bei 206 bis 212°. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol farblose Kriställchen vom Schmelzpunkt 215—216°.

Es kommt vor, daß die Umlagerung von der Hydroxylamin-Verbindung (166°) in das zugehörige Carbinol (215°) nicht sichtbar durch abermaliges Festwerden des neuentstandenen Körpers in Erscheinung tritt. Nimmt man dann das Schmelzpunktröhrchen auf kurze Zeit aus dem Apparat, so erstarrt das Isomerisationsprodukt und schmilzt erst bei 206—212°.

4,819 mg Sbst. — 15,295 mg CO_2; 2,44 mg H_2O;
2,985 mg „ — 0,098 ccm N (über 50%igerKOH bei 23° und 752 mm).
$C_{28}H_{21}ON$: Ber.: C 86,8; H 5,5; N 3,6;
Gef.: C 86,6; H 5,7; N 3,7.

II. 0,2 g Oxypyrrol (166°) werden mit wenig Eisessig eine Stunde auf Wasserbadtemperatur gehalten. Nach Zugabe von Wasser fallen die Kristalle des isomeren Carbinols vom Schmelzpunkt 215—216° aus.

III. 0,5 g Tetraphenyl-pyrrol, in wenig Eisessig, werden in der Kälte mit 0,6 g Bleitetraacetat oxydiert. Die gelb gefärbte, vom Bleizucker getrennte Eisessiglösung hält man eine Stunde lang auf Wasserbadtemperatur. Der mit Wasser ausgefällte farblose, kristalline Körper schmilzt nach dem Reinigen mit Benzol von 215—216°. Mit dem nach I und II dargestellten Carbinol zeigt er keine Schmelzpunktsdepression.

Mit Methylmagnesiumjodid Methan-Entwicklung, mit konzentrierter Schwefelsäure nur schwachgelbe Farbe.

0,1 g des bei 215—216° schmelzenden Carbinols werden in wenig Eisessig unter Zusatz von 0,5 ccm konzentrierter Salzsäure acht Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei sich das Ausgangsprodukt nicht ändert.

Versuche, das 2.3.4.5-Tetraphenyl-chlor-pyrrol darzustellen.

I. Aus dem 1-Oxy-2.3.4.5-Tetraphenylpyrrol (Schmelzpunkt 166—167°):

a. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von 0,3 g Oxypyrrol (166°) in trockenem Benzol, der einige Tropfen Acetylchlorid zugesetzt werden, fällt nach kurzer Zeit ein gelber, kristalliner Niederschlag aus, der filtriert wird. Er zersetzt sich bei 182—183° unter Blasenentwicklung und Bildung einer roten Schmelze. Der Schmelzpunkt ändert sich auch durch Auskochen mit trockenem Benzol nicht.

0,1191 g Sbst. — 0,0390 g AgCl;

$[C_{28}H_{21}ON]\cdot HCl$: Ber.: Cl 8,4; Gef.: Cl 8,1.

Mit Methylmagnesiumjodid in Aether wird Methan entwickelt.

Zu einer Substanzprobe des Chlorhydrates (182—183°), das man in der Kälte in wenig trockenem Benzol suspendiert, gibt man 2 Tropfen Anilin, wobei sich Anilinchlorhydrat (wasserlöslich, saure Reaktion) abscheidet, während das mit trockenem Petroläther versetzte Filtrat das Oxypyrrol vom Schmelzpunkt 166° enthält.

b. Eine benzolische Lösung von 0,2 g Oxypyrrol (166°) und überschüssigem Thionylchlorid wird eine Stunde unter Rück-

fluß und Feuchtigkeitsausschluß im Schliffkölbchen im Sieden erhalten, wobei die Lösung sich grünlich färbt. Die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Exsikkator zurückbleibende, harzige Masse wird nach Verreiben mit trockenem Petroläther fest. Der grünliche Rückstand, der sich bei ca. 140° unter Blasenentwicklung zersetzt, enthält nur wenig Halogen, wie die Beilsteinsche Probe zeigt und wurde daher nicht weiter untersucht.

c. Weitere Versuche, das Hydroxyl mit Hilfe von Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid durch Chlor zu ersetzen, führten zu harzigen Massen, die zwar beim Verreiben mit Petroläther erstarrten. Es gelang aber nicht, die Phosphorverbindungen aus dem Gemisch herauszuarbeiten.

II. Aus dem 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-2-oxypyrrol (Schmelzpunkt 215—216°).

a. In eine Lösung von 0,2 g Carbinol, in wenig trockenem Benzol, zu der man einige Tropfen Acetylchlorid setzt, leitet man längere Zeit unter Feuchtigkeitsausschluß trockenes Salzsäuregas. Nach Wegnahme des Lösungsmittels im Exsikkator erweist sich der Rückstand als unverändertes Carbinol. Auch die Einwirkung von Salzsäuregas auf die Lösung in der Siedehitze bleibt auf das Ausgangsprodukt ohne Einwirkung.

b. Ein Gemisch von 0,3 g Carbinol, etwas trockenem Aether und einem Ueberschuß von Thionylchlorid wird unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß im Schliffkölbchen zwei Stunden im Sieden erhalten. Die Substanz geht allmählich in Lösung und erteilt ihr eine gelbe Färbung. Nach dem Stehen der Lösung im Exsikkator über Aetzkali und Chlorcalcium verbleibt ein grüngelber Rückstand, der bei etwa 120° beginnt, sich zu zersetzen, und erst bei 205° endgültig geschmolzen ist.

c. Umsetzungsversuche des Carbinols mit Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid führen zu ähnlich unerfreulichen Verhältnissen, wie sie unter I geschildert sind.

Versuche, das Perchlorat des 2 3.4.5-Tetra-phenyl-oxy-pyrrols darzustellen.

I. Aus dem 1-Oxy-2. 3. 4. 5-tetraphenyl-pyrrol (Schmelzpunkt 166—167°).

Zu einer Suspension von 0,15 g Oxypyrrol in trockenem

Benzol gibt man unter Kühlung tropfenweise ein Gemisch von 1 ccm Ueberchlorsäure in 3 ccm Essigsäureanhydrid, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt ein gelber kristalliner Körper aus, der nach Auskochen mit Benzol von 188—189° unter Blasenentwicklung und Bildung einer dunkelroten Schmelze sich zersetzt. Die Kriställchen entwickeln mit einer ätherischen Methylmagnesiumjodid-Lösung Methan; in der Flamme verpuffen sie mit schwachem Geräusch. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge bildet sich das Oxypyrrol zurück.

Nach achtstündigem Erwärmen einer abgewogenen Substanzmenge mit einer abgemessenen Menge 0,1-n. NaOH wird mit 0,1-n. HCl zurücktitriert. Der farblose Rückstand erweist sich als halogenfrei und stellt Oxypyrrol (166°) dar.

0,0765 g Sbst. verbr. 2,1 ccm 0,1-n. NaOH.

$C_{28}H_{21}ON \cdot HClO_4$: Ber.: ClO_4 20,4; Gef.: ClO_4 27,3.

Das Oxypyrrol hat also mehr als die äquimolekulare Menge Ueberchlorsäure gebunden.

II. Aus dem 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-2-oxy-pyrrol (Schmelzpunkt 215—216°).

a. Zu einer Lösung von 0,25 g Carbinol (215°) in wenig Eisessig gibt man unter Kühlung einige Tropfen eines Gemisches von 1 ccm 70%iger Ueberchlorsäure in 3 ccm Essigsäureanhydrid. Der nach Zusatz von wenig Wasser ausfallende Körper ist unverändertes Ausgangsprodukt.

b. Zu einer Lösung von 0,2 g Carbinol in Essigsäureanhydrid gibt man tropfenweise unter Kühlung 70%ige Ueberchlorsäure, wobei die Lösung sich dunkelgrün färbt und ein grünlichweißer Niederschlag ausfällt. Nach dem Filtrieren und Trocknen auf Ton zersetzt er sich bei 144—147° unter Bildung einer roten Schmelze. Mit ätherischer Methylmagnesiumjodidlösung wird Methan entwickelt.

Zwecks Analyse gibt man zu der abgewogenen Substanz eine abgemessene Menge 0,1-n. NaOH, erwärmt die Lösung 6—7 Stunden und titriert mit 0,1-n. HCl. Der nach der Titration filtrierte farblose Rückstand besteht aus dem Carbinol (215°) und enthält kein Halogen mehr.

0,1000 g Sbst. verbr. 2,8 ccm 0,1-n. NaOH.

$C_{28}H_{21}ON \cdot HClO_4$: Ber: ClO_4 20,4; Gef.: ClO_4 27,8.

Bei Kristallisationsversuchen aus trockenem Benzol-Petroläther spaltet das „Perchlorat" Ueberchlorsäure ab und geht in das Carbinol (215°) über.

Methyläther des 1-Oxy-2. 3. 4. 5-tetraphenylpyrrols.

I. Beim Kochen des Chlorhydrates des 1-Oxy-2. 3. 4. 5-tetraphenyl-pyrrols (182–183°) mit absolutem Methylalkohol erhält man nach Versetzen mit Wasser farblose Kristalle, die nach dem Reinigen mit Benzol-Petroläther oder verdünntem Methylalkohol bei 116–117° schmelzen.

Methoxylbestimmung nach *Zeisel*:

0,1716 g Sbst. 4,1 ccm 0,1-n. $AgNO_3$;

$C_{29}H_{23}ON$: Ber.: $-OCH_3$ 7,7; Gef: $-OCH_3$ 7,4.

Beilsteinsche Probe negativ, keine Methanentwicklung mit ätherischer Methylmagnesiumjodidlösung.

II. Zu einer Lösung von 0,25 g Oxypyrrol (166°) in trockenem Dioxan gibt man 3 ccm absoluten Methylalkohol und einen Tropfen salzsäurehaltigen Methylalkohol, wobei eine schwache Gelbfärbung zu beobachten ist. Nach kurzem Aufkochen versetzt man mit Wasser und reinigt die ausfallenden Kristalle mit Benzol-Petroläther; Schmelzpunkt 116—117°.

Versetzt man eine kleine Probe des Methyläthers mit Eisessig und zwei Tropfen verdünnter Salzsäure und versetzt mit Wasser, so erhält man einen bei 180—182° unter Blasenentwicklung (rote Schmelze) sich zersetzenden Körper, der mit dem Chlorhydrat des Oxypyrrols (166°) identisch ist. Beim Kochen in Eisessig erhält man das Carbinol 215–216°.

Versuch, den Methyläther des 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-2-oxy-pyrrols darzustellen.

0,1 g 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-2-oxy-pyrrol in absolutem Methylalkohol wird nach Zusatz von zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde unter Rückfluß und Feuchtigkeitsausschluß gekocht, wobei sich das Ausgangsprodukt nicht verändert.

1-Kalium-2. 3. 4. 5-tetraphenyl-pyrrol.

I. Eine unter Stickstoff hergestellte benzolische Lösung von 0,2 g Methyläther des 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-1-oxy-pyrrols, der man 0,095 g (0,04 g Kalium, 0,055 g Natrium)

Kalium-Natrium-Legierung zusetzt, nimmt beim Schütteln der zugeschmolzenen Röhre eine grünliche Farbe an und läßt einen farblosen Niederschlag absitzen. Nach dem Amalgamieren des unangegriffenen Alkalimetalls setzt man tropfenweise Alkohol zu, wobei die vorhandene Farbe verschwindet. Nach dem Filtrieren und Einengen des Lösungsmittels fällt beim Versetzen mit Petroläther eine farblose Substanz aus, die nach dem Reinigen mit Benzol-Petroläther von 212—213,5° schmilzt und mit Tetraphenylpyrrol keine Schmelzpunktsdepression zeigt.

Bei der Metallspaltung des Methyläthers in absolutem Dioxan als Lösungsmittel ensteht ebenfalls das 1-Kalium-2.3.4.5-tetraphenylpyrrol, das bei der Alkoholyse das Tetraphenylpyrrol liefert. Die auch hier zu beobachtende Färbung (tiefrot) dürfte auf eine weitergehende Einwirkung des Alkalimetalls zurückzuführen sein.

Eine benzolische Lösung von 1-Kalium-2.3.4.5.-tetraphenpl-pyrrol, die man in der oben erwähnten Weise herstellte, färbt sich auf Zusatz der berechneten Menge Phenyljodidchlorid tiefrot; es entsteht das Tetraphenylpyrryl. Die unter Stickstoff, durch trockene Watte dekantierte Lösung nimmt beim Einleiten von trockenem Stickoxyd gelbliche Farbe an. Nach Vertreiben des Stickoxyds mit trockenem Kohlendioxyd, Verdunsten des Lösungsmittels und Verreiben des Rückstandes mit Methylalkohol erhält man ein gelbliches Pulver, das sich unter Blasenentwicklung von 50 — 70° zersetzt.

II. Eine Lösung von 0,25 g Tetraphenyl-pyrrol in trockenem Benzol versetzt man unter Stickstoff (*Schlenk*'sche Röhre) mit 0,062 g (0,026 g Kalium, 0,036 g Natrium) Kalium-Natrium-Legierung. Nach dem Zuschmelzen der Röhre und Schütteln bildet sich ein farbloser Niederschlag. Gleichzeitig ist das Auftreten einer gelblichen Färbung zu beobachten, die sich nach mehrtägigem Schütteln zu dunkelrot vertieft.[1])

Hierauf amalgamiert man das unangegriffene Alkalimetall mit überschüssigem Quecksilber und kann mit dem entstandenen

[1]) Das Auftreten der roten Farbe einerseits und das Verschwinden bei Luftzutritt oder bei Zugabe von Alkohol andererseits, ist wohl darauf zurückzuführen, daß überschüssiges Alkalimetall die Kohlenstoffdoppelbindung des Pyrrolkerns angegriffen hat.

Pyrrol-kalium-Derivat die nachstehenden Versuche ausführen:

1. Beim Zutropfen von Alkohol verschwindet die Farbe. Nach dem Filtrieren und Verjagen des Lösungsmittels erhält man das Tetraphenyl-pyrrol zurück.

2. Während Tetramethyl-äthylenbromid ohne Einwirkung bleibt, ist das Phenyljodidchlorid imstande, der Kalium-Verbindung das Metall zu entziehen. Fügte man zu der vom Kalium-Natriumamalgam abgegossenen Suspension (unter Stickstoff) die berechnete Menge Phenyljodidchlorid, so entsteht die tiefrote Lösung des Tetraphenyl-pyrryls, wobei gleichzeitig der Niederschlag in Lösung geht. In die gefärbte Lösung, die man unter Stickstoff bei Benutzung trockener Watte in eine zweite, mit Stickstoff gefüllte *Schlenk*'sche Röhre dekantiert, leitet man trockenes Stickoxyd, wobei nach kurzer Zeit eine gelbliche Farbe bestehen bleibt. Nach Vertreiben des Stickoxyds mit trockener Kohlensäure und Verjagen des Lösungsmittels im Exsikkator erhält man beim Verreiben mit Methylalkohol ein von 110—125° sich zersetzendes rötliches Pulver.

2.3.4.5-Tetraphenyl-pyrryl.

I. Mit Silberoxyd:

Eine unter Stickstoff hergestellte benzolische Lösung von 0,2 g Tetraphenyl-pyrrol versetzt man mit 0,18 g (3 Mol) trockenem Silberoxyd[1]) und etwa 0,5 g geglühtem Natriumsulfat. Schon nach kurzem Schütteln beobachtet man eine dunkelrote Farbe, deren Farbton auch nach längerem Schütteln auf der Maschine sich nicht mehr ändert. Die unter Stickstoff filtrierten, klaren Lösungen scheiden nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, einen Silberspiegel ab.

Einwirkung von Stickoxyd:

In das Filtrat einer so hergestellten Radikal-Lösung leitet man nach der Vorschrift von *Wieland*[2]) trockenes Stickoxyd ein, wobei — auch nach längerer Einwirkung — keine Farbänderung wahrzunehmen ist. Erst die auf Siedetemperatur erhitzte Lösung entfärbt sich bei weiterem Einleiten unter gleichzeitiger Abscheidung

[1]) B. 41, 2581 (1908). [2]) A. 381, 211 (1911).

eines Silberspiegels. Nach Verdunsten des Lösungsmittels und Verreiben des Rückstandes mit Petroläther erhält man ein farbloses Pulver, das ganz unscharf von 80—190° unter Gasentwicklung sich zersetzt. Auch beim Umlösen aus Benzol-Petroläther läßt sich kein einheitliches Produkt isolieren.

II. Mit Bleisuperoxyd:

Zu einer Lösung von 0,35 g Tetraphenyl-pyrrol in trockenem Benzol gibt man (Stickstoffstrom) 0,48 g trockenes Bleisuperoxyd (3 Mol)[1]) unter Zusatz von gepulvertem Bariumoxyd als Trockenmittel. Nach kurzem Schütteln tritt eine tiefrote Farbe auf, die sich nach mehrtägigem Schütteln nicht mehr ändert.

Ansätze mit der ca. 40 fachen Menge Bleisuperoxyd zeigen die gleiche Farberscheinung. Nach dem Dekantieren durch einen trockenen Wattebausch unter Stickstoff erhält man eine klare Lösung des 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrryls, die im Farbton der oben (vergl. I) dargestellten entspricht. Die nach dem auf S. 52 (Methyläther-Spaltung), S. 53 (Tetraphenyl-pyrrol-Spaltung) und S. 54 (Oxydation mit Bleisuperoxyd) beschriebenen Verfahren dargestellten tiefrot gefärbten Lösungen zeigen das gleiche, charakteristische Absorptionsspektrum: Absorptionsstreifen bei etwa 560 mμ und Verdunkelung bei etwa 450—400 mμ.

Gehaltsbestimmung der Radikallösung mit Phenyljodidchlorid.

I. Eine aus 0,3 g Tetraphenyl-pyrrol und der fünffachen Menge trockenem Bleisuperoxyd in trockenem Benzol hergestellte Radikallösung wird nach dem Dekantieren (trockene Watte, unter Stickstoff) im Stickstoffstrom mit einer benzolischen Lösung von 0,224 g Phenyljodidchlorid in 10 ccm Benzol titriert, bis die rote einer schwachgelben Farbe weicht.

Verbr. 3,6 ccm $C_6H_5JCl_2$-Lösung, bezw. 0,0806 g $C_6H_5JCl_2$, was 72% Radikal entspricht.

II. Titration einer benzolischen Lösung von 0,1 g Tetraphenyl-pyrrol, die mit der 40fachen Menge Bleisuperoxyd geschüttelt wurde. Lösung von 0,0746 g $C_6H_5JCl_2$ in 10 ccm Benzol. Verbr. 4,52 ccm $C_6H_5JCl_2$-Lösung bezw. 0,0337 g $C_6H_5JCl_2$, was 90% Radikal entspricht.

[1]) Das beigemengte Bleioxyd ist nach einer Wertbestimmung in Abzug zu bringen.

Der gelblich rötliche Rückstand, den man nach Verdunsten des Lösungsmittels im Exsikkator erhält, wird durch Auskochen mit trockenem Benzol gereinigt, zeigt hellgelbe Farbe und schmilzt (tiefrot) unter Blasenentwicklung von 168—169°. Beilstein'sche Probe positiv, entwickelt mit ätherischer Methylmagnesiumjodid-Lösung Methan. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge liefert diese Verbindung das 1-Oxy-2. 3. 4. 5-tetraphenyl-pyrrol vom Schmelzpunkt 166°, beim Erwärmen mit Eisessig das isomere Carbinol vom Schmelzpunkt 215°.

Versuche, das 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrryl zu isolieren.

Eine benzolische Radikallösung (mit 0,3 g Tetraphenyl-pyrrol und 0,7 g Bleisuperoxyd) dampft man unter Stickstoff ein. Es verbleibt eine rötliche, feste Masse, die sich in Benzol wieder mit roter Farbe löst und unscharf von 170—190° schmilzt. Beim wiederholten Umlösen aus Benzol-Petroläther läßt sich eine geringe Menge Tetraphenyl-pyrrol vom Schmelzpunkt 209—211° isolieren.

Eine benzolische Radikallösung wird nach dem Dekantieren unter Stickstoff auf ein geringes Volumen eingeengt und mit ausgekochtem trockenem Petroläther versetzt, wobei die Farbe heller (rötlich-gelb) wird. Eine Kristallbildung in der wieder zugeschmolzenen *Schlenk*-Röhre ist auch nach mehrwöchentlichem Stehen nicht zu bemerken.

Verhalten des 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrryls gegen Sauerstoff.

In eine unter Stickstoff dekantierte benzolische Radikallösung leitet man unter Feuchtigkeitsausschluß trockenen Sauerstoff. Der nach ca. dreistündigem Einleiten angenommene schwach rosa Farbton der Lösung ändert sich auch nach $1^1/_2$ tägigem Einleiten nicht mehr. Nach Wegnahme des Lösungsmittels im Exsikkator erhält man einen bräunlichen, festen Rückstand, bei dessen Reinigung aus Chloroform-Petroläther als einziges isolierbares Produkt das Oxy-pyrrol von Schmelzpunkt 166° identifiziert wurde.

Verhalten des 2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrryls gegen Stickoxyd.

In eine unter Stickstoff dekantierte benzolische Radikallösung, die man durch Einwirkung von Bleisuperoxyd auf Tetraphenyl-pyrrol in Gegenwart von gepulvertem Bariumoxyd herstellte,

leitet man nach Vorschrift von *Wieland*[1]) trockenes Stickoxyd ein, wobei nach wenigen Sekunden Entfärbung eintritt. Nach dem Verdrängen des Stickoxyds mit trockenem Kohlendioxyd wird das Lösungsmittel im Exsikkator weggenommen, wobei ein ölig aussehender, gelber Rückstand verbleibt, der nach dem Reinigen mit Chloroform-Petroläther gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 150—152° bildet.

Versuche, das 1-Nitroso-2. 3. 4. 5-Tetraphenyl-pyrrol darzustellen.

I. Zu einer Lösung von 0,1 g Tetraphenyl-pyrrol in wenig Dioxan, der man 0,1 g Natriumnitrit zusetzt, gibt man einige Tropfen konzentrierte Salzsäure. Unter Gasentwicklung färbt sich die Lösung braun; über Nacht fallen gelbe Nädelchen aus, die unter Blasenentwicklung von 178,5—179° schmelzen. Ausbeute 60%. Halogenhaltig, Methanentwicklung mit Methylmagnesiumjodid.

II. In eine Lösung von 0,2 g Tetraphenyl-pyrrol und 1¼ Mol frisch destilliertem Amylnitrit in absolutem Dioxan leitet man unter Kühlung und Feuchtigkeitsausschluss trockenes Salzsäuregas ein. Die anfangs dunkelgrüne Farbe wandelt sich nach mehreren Minuten in dunkelbraunrot um. Ueber Nacht fallen gelbe Nädelchen aus, die unter Blasenentwicklung bei 175,5—176° eine tiefrote Schmelze bilden. Halogenhaltig, Methanentwicklung mit Methylmagnesiumjodid. Bei einem Versuch erhielt man gut ausgebildete Oktaeder vom gleichen Schmelzpunkt. Ausbeute 75%.

Das nach I. und II. entstandene Chlorhydrat des 1-Oxy-2. 3. 4. 5.-Tetraphenyl-pyrrols zeigt im Einklang mit seiner Konstitution außerdem folgendes Verhalten:

Mit dem auf S. 48 dargestellten Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 182—183° gemischt schmilzt es bei 178—179°.

Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge zerfallen und entfärben sich die Kristalle unter Bildung des 1-Oxy-2. 3. 4. 5.-tetraphenylpyrrols (166°).

Beim Lösen in Anilin fällt Anilinchlorhydrat aus. Nach dem Absaugen des Niederschlages läßt sich im Filtrat das 1-Oxy-2. 3. 4. 5.-tetraphenyl-pyrrol (166°) nachweisen.

[1]) Siehe Fußnote [2]) auf S. 53.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten

Dr. Georg Wittig

sage ich ganz besonders herzlichen Dank, sowohl für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und die mir dabei zuteil gewordene Unterstützung, als auch für sein mir jederzeit bewiesenes Wohlwollen!

Lebenslauf.

Am 7. Dezember 1905 wurde ich, *Otto Ernst Ungemach*, als Sohn des 1931 verstorbenen Regierungslandmessers Wilhelm Ungemach und seiner Gemahlin Ottilie geb. Kieper in Marburg/L. geboren. Ich bin Preuße und evangelisch.

Nach dreijährigem Besuch der städt Vorschule (Marburg) kam ich Ostern 1915 auf das Gymnasium-Philippium (Marburg), das ich Ostern 1924 mit dem Reifezeugnis verließ.

Anschließend studierte ich Chemie an der Philipps-Universität (Marburg), S. S. 1926 in Rostock und S. S. 1927 in Gießen, wo ich das I. Verbandsexamen (Okt. 1927) bestand; das II. Verbandsexamen (verb. mit Prüfung in physik. Chemie) legte ich in Marburg (Juli 1929) ab. Die Untersuchungen meiner Doktorarbeit dauerten vom November 1929 bis August 1931, das Rigorosum bestand ich Anfang Februar 1932.

Seit Ende April arbeite ich als Privat-Assistent bei Herrn Geh. Reg.Rat Prof. Dr. *K. v. Auwers*.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren:

Anschütz, v. Auwers, Baars, Brand, Elbs, Löhr, Meigen, Schäfer, Senftleben, Strecker, Thiel, Walden, Weigel, Wittig.